高等学校教学参考书

A Guide to Organic Chemistry

有机化学学习指导

姚映钦 主编

武汉理工大学出版社

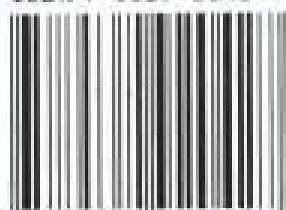


责任编辑/田道全
封面设计/杨 涛

有机化学系列教材

有机化学（第2版）
有机化学实验（第2版）
● 有机化学学习指导

武汉理工大学出版社发行部
地 址：武汉市洪山区珞狮路122号
电 话：(027) 87394412
传 真：(027) 87397097



ISBN 7-5629-2042-7
TQ·188 定价：17.00元

高等学校教学参考书

A Guide to Organic Chemistry

有机化学学习指导

主　编　姚映钦

武汉理工大学出版社

·武　汉·

【内容提要】

本书是配合姚映钦主编《有机化学》(第2版,由武汉理工大学出版社出版)教材而编写的教学参考书。主要内容包括学习有机化学的方法、各类有机化合物的基本内容和重点要求、化学性质图解、解题技巧、习题解答和试题解答等。其中习题解答的顺序与《有机化学》教材相同,但又自成体系,具有学习指导书和习题集的双重功能。

本书可作为工科高等工业学校化工、材料、生物、环境、制药、农林、畜牧和医学等各专业学生学习有机化学的指导书和参考书,在阅读教材和做练习时作参考对照,及时检查学习效果;也可作为教师的教学参考书;还可供广大自学考试者学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导/姚映钦主编.—武汉:武汉理工大学出版社,2004.1
高等学校教学参考书
ISBN 7-5629-2042-7
Ⅰ.有…
Ⅱ.姚…
Ⅲ.有机化学学习指导-高等学校-教学参考书
Ⅳ.062

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第002579号

出版发行:武汉理工大学出版社
武汉市珞狮路122号　邮编:430070
http://www.techbook.whut.edu.cn
E-mail:tiandq@mail.whut.edu.cn
经　销　者:各地新华书店
印　刷　者:湖北省荆州市鸿盛印刷厂
开　　　本:787×1092　1/16
印　　　张:13
字　　　数:330千字
版　　　次:2004年1月第1版
印　　　次:2004年1月第1次印刷
印　　　数:1～3000册
定　　　价:17.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请向出版社发行部调换
本社购书热线电话:(027)87397097　87394412

前　言

本书是配合姚映钦主编《有机化学》(第 2 版，由武汉理工大学出版社出版)教材而编写的教学参考书。主要内容包括概述、各类有机化合物学习指导(基本内容和重点要求、化学性质图解、解题示例、习题及参考答案)、近 4 年本科部分专业有机化学(少学时)试题及解答 3 个部分。其特点是与《有机化学》(第 2 版)教材内容密切配合，针对性强，兼有学习指导书和习题集的双重功能，既可引导学生学习有机化学的思路，启迪思维，供学习时作对照，也可供教师作教学参考。

众所周知，有机化学的习题解答往往不止一种，对于不限于一种答案的习题一般只给出一种解答，因此，本书列出的答案仅属参考答案。由于我们的水平所限和经验不足，对问题的理解不一定很贴切、准确，个别答案可能不全面，甚至是错误的，敬请各校教师和读者批评指正。

参加本书编写的有武汉理工大学姚映钦(主编)、庞金兴、童慈昌、王典芬、刘军和西南科技大学王兴明。习题及参考答案的具体分工为姚映钦(第 1、2、4、5、6、9、11、15 章)、王兴明(第 3、10、12 章)、刘军(第 7 章)、庞金兴(第 8、16 章)、童慈昌(第 13、14 章)、王典芬(第 17 章)，最后由姚映钦统一整理定稿。

在本书的编写和出版过程中，武汉理工大学雷家珩教授、武汉化工学院黄涛教授、武汉科技大学强敏副教授、武汉理工大学应用化学系有机教研室的全体教师给予了热情的支持和帮助，武汉理工大学出版社田道全副编审做了大量的工作，在此一并致以衷心的感谢；同时对各部分参考教材和文献的编者表示诚挚的谢意。

编　者
2004 年元月于武昌马房山

目　录

1 概　　述

1.1 学习有机化学的方法

有机化合物的主要反应及其规律、反应条件、影响因素及应用范围等是有机化学课程的重要内容。通过有机化学的学习，要求对常见有机化合物能够写出正确的名称和构造式，识别各种异构现象；熟悉一般有机化合物的性质及结构和性能的关系；了解一般有机化合物的合成、鉴别、分离和应用。读者往往为如何掌握和记忆而感到困难，在此提供几点意见作为参考。

1.1.1 熟练掌握各类有机化合物的命名原则

各类有机化合物都有其命名原则，应该掌握好。根据有机化合物的构造式能正确写出其名称，根据有机化合物的名称能正确写出其构造式。在含有 2 个或 2 个以上官能团的有机化合物中，应根据官能团优先次序选定主官能团，然后按最低系列原则进行编号，最后写出名称。

1.1.2 把结构和性质联系起来，在理解的基础上进行记忆

在学习每类化合物时，必须注意各类化合物的官能团的结构特点，把官能团的结构与其性质联系起来，从结构推测其化学性质，反过来从化学性质又可推测其结构；对共价键的属性、诱导效应、共轭效应、有机酸碱概念及一些反应规律都要掌握好，并能用于解释实验事实；反应机理的学习可以加深对有机反应规律的理解，加强对反应本质的认识。只有在理解的基础上才能做到印象深刻，容易记牢。

1.1.3 总结归纳各类化合物的性质，找出各类化合物之间相互转化的规律及官能团之间转换的条件

当学完一类化合物后，对其结构和性质要进行总结归纳，找出其共性和个性。方式可采用叙述、图表或图解等。当学完几类化合物后，再将各类化合物之间进行对比，了解各类化合物相互转化的规律及官能团之间转化的条件。从中会发现一类化合物的化学性质往往是另一类化合物的制备方法，或者经过几步反应就能把性质迥异的化合物联系起来，达到温故知新的效果，有利于知识的巩固。

1.1.4 及时复习，独立完成作业，有的放矢地阅读参考书

做练习题是课堂教学的继续和延伸，目的是加深对所学知识的消化、理解和运用。因此，课后应该趁热打铁地及时复习，独立完成一定数量的练习题，遇到问题及时解决，这样才会有好的效果。

此外，在熟读教材的基础上，还要有的放矢地去阅读一些参考书，扩大视野、启迪思路，必将获得更充实的知识。

1.1.5 重视实验课

有机化学实验是有机化学教学的重要组成部分，是实践性教学环节。实验课的任务不仅是验证、巩固和加深理论教学所学到的基本理论知识，更重要的是培养学生的实验操作技能，综合分析问题和解决问题的能力。因此，对实验课一定要十分重视，认真做好每一个实验。

1.2 绪 论

1.2.1 基本内容和重点要求

(1) 有机化合物和有机化学的定义。

(2) 有机化合物的特性、分类。

(3) 有机化合物中碳的价态、共价键的属性。

(4) 有机反应的基本类型和反应方程式；酸碱理论。

重点要求掌握有机化合物的特性；共价键的属性；酸碱理论。

1.2.2 解题示例

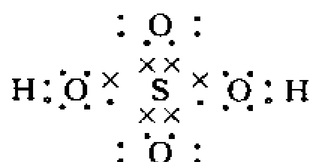
【例 1.2.1】 下列化合物中哪些是离子型的，哪些是非离子型的？写出每个化合物的简单电子结构式。

(1) H_2SO_4 (2) CH_3NO_2 (3) HCN (4) KBr (5) H_2CO_3

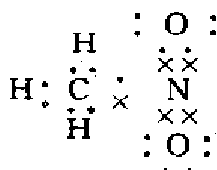
(6) N_2 (7) $CaSO_4$ (8) $COCl_2$(光气) (9) PH_3 (10) N_2H_4(肼)

【答】 (4)、(7)是离子型，其他是非离子型。

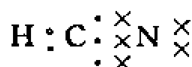
(1) 根据共用电子数和未共用电子数之和应等于构成分子的中性原子价电子数之和的原则，H_2SO_4 价电子数总和为 32。再根据各原子价电子层的电子数，除氢不能超过 2 外，其余每个原子外层是完整的八隅体，并且两个原子间可以共用一对以上的电子。这样 H_2SO_4 的电子结构式为：



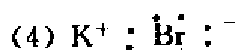
(2) CH_3NO_2 的价电子总数为 24，电子结构式为：

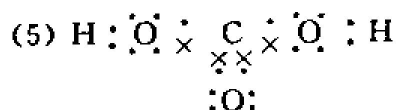


(3) HCN 的价电子总数为 10，电子结构式为：

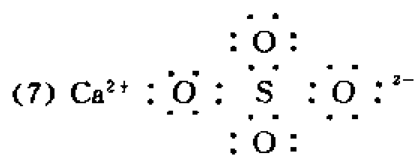


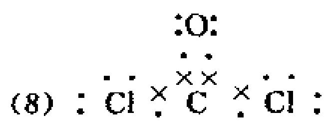
同理，可写出其余化合物的电子结构式。

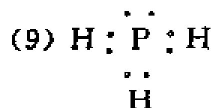


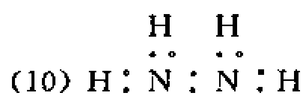












【例 1.2.2】 在甲烷分子中∠HCH 的键角为多少度？在水分子中∠HOH 的键角又为多少度？推断在四氯化碳分子中∠ClCCl 的键角如何呢？

【答】 已知甲烷分子的∠HCH 和水分子的∠HOH 的键角分别为 109.5°和 104.5°，据此可推测四氯化碳分子中∠ClCCl 的键角应为 109.5°。因为四氯化碳分子的电偶极矩与甲烷分子的电偶极矩一样，都等于零，必然是正四面体构型，4 个 C—Cl 键指向正四面体的 4 个顶点，与甲烷相似。

【例 1.2.3】 价键理论和分子轨道理论的主要区别是什么？

【答】 共价键的形成和本质的理论主要有两种，即价键理论和分子轨道理论。它们都是以量子化学对波函数的近似处理为基础的，不同之处在于价键理论是定域的，而分子轨道理论是以离域的观点为基础描述的。

【例 1.2.4】 键能和键的离解能是否为同一概念？是否有差别？

【答】 对双原子分子来说，键能和键的离解能是一致的，没有差别。但对多原子分子则键能与键的离解能有所不同，键能一般指同类键键的离解能的平均值。例如甲烷分子中离解第 1、2、3、4 个 C—H 键的离解能分别为 435.1kJ/mol、443.5kJ/mol、443.5kJ/mol 和 338.9kJ/mol，而 C—H 键的平均键能为 415.3kJ/mol。

1.2.3 习题及参考答案

1. 绪　　论

1.1 判断下列化合物是否为极性分子？

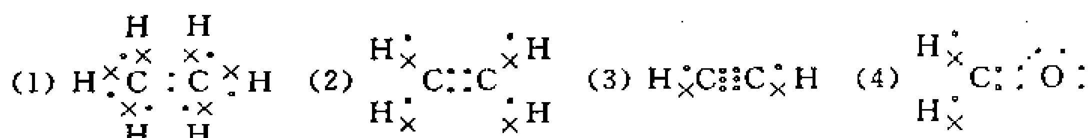
(1) HBr　(2) I_2　(3) CCl_4　(4) CH_2Cl_2　(5) CH_3OH　(6) $CH_3—O—CH_3$

【答】 (1)、(4)、(5)、(6)为极性分子；(2)、(3)为非极性分子。

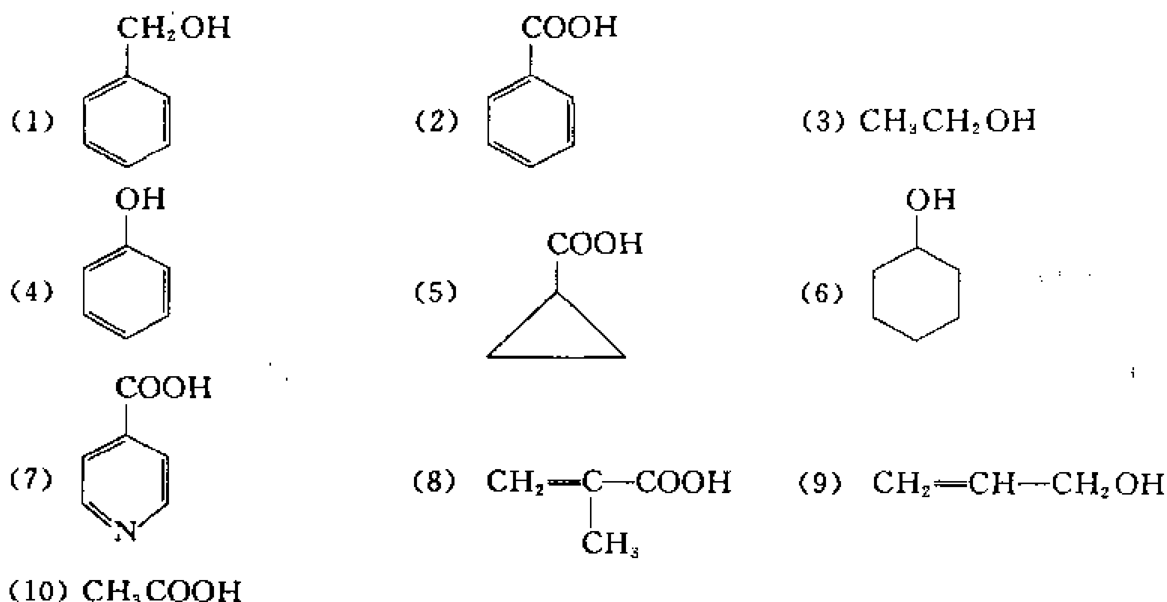
1.2 写出下列化合物的简单电子结构式：

(1) C_2H_6　(2) C_2H_4　(3) C_2H_2　(4) CH_2O

【答】 各化合物中的化学键都是共价键，而且外层价电子都达到稳定的电子层结构。根据各原子价电子层的电子数，氢不能超过 2、碳和氧不能超过 8，同时原子之间可以共用一对以上的电子。简单的电子结构式如下：



1.3　把下列化合物按照官能团分类，哪些属于同一类化合物？称什么化合物？如果按照碳架分类，哪些属于同一族？属于哪一族？

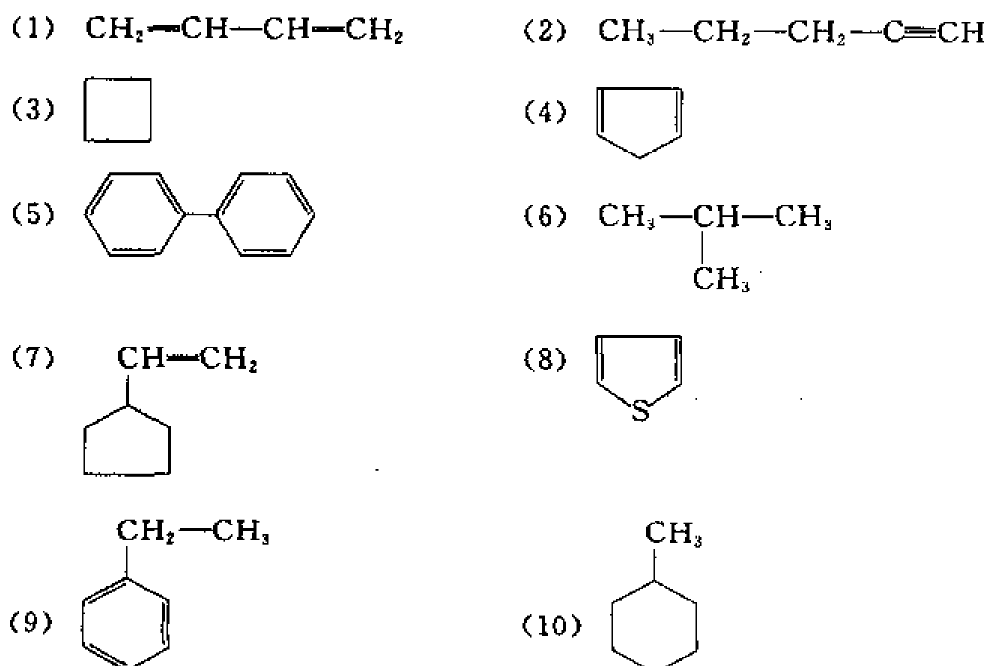


(10) CH_3COOH

【答】（Ⅰ）按照官能团分类，(1)、(3)、(4)、(6)、(9)属于同一类，都含有羟基官能团，称为醇或酚；(2)、(5)、(7)、(8)、(10)属于同一类，都含有羧基官能团，称为羧酸。

（Ⅱ）按照碳架分类，(3)、(8)、(9)、(10)属于同一族，称为脂肪族；(5)、(6)同属脂环族；(1)、(2)、(4)同属芳香族；(7) 为杂环化合物。

1.4　指出下列化合物各属哪一族？并进一步指出开链化合物及脂环化合物中哪些是饱和化合物？哪些属于不饱和化合物？



【答】 (Ⅰ) (1)、(2)、(6)为脂肪族。其中(1)、(2) 为不饱和化合物,(6) 为饱和化合物。

(Ⅱ) (3)、(4)、(7)、(10) 为脂环族化合物。其中(4)、(7) 为不饱和化合物,(3)、(10) 为饱和化合物。

(Ⅲ) (5)、(9) 为芳香族化合物;(8) 为杂环化合物。

1.3 有机化合物的命名、同分异构现象

1.3.1 基本内容和重点要求

(1) 各类有机化合物的系统命名法。立体结构中的顺、反,Z、E 及 R、S 标记法。

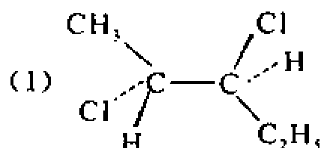
(2) 正确理解结构、构造、构型和构象的概念,识别构造异构、构型异构(顺、反异构和对映异构)、构象异构体。

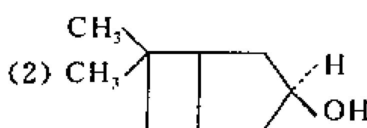
(3) 用立体透视式、纽曼(Newman)投影式和费歇尔(E. Fischer)投影式表示化合物的结构及三者相互转换。

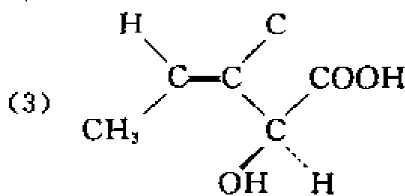
重点要求掌握各类有机化合物的系统命名法及顺、反,Z、E 及 R、S 标记法。

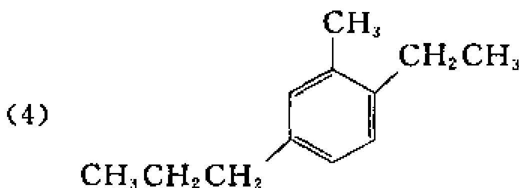
1.3.2 解题示例

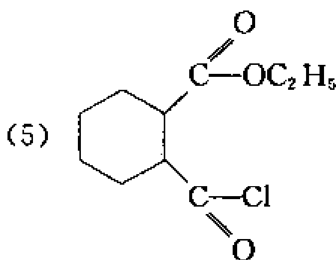
【例 1.3.1】 用系统命名法命名下列各化合物:

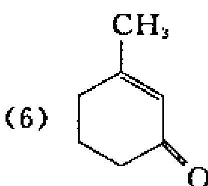
(1) 

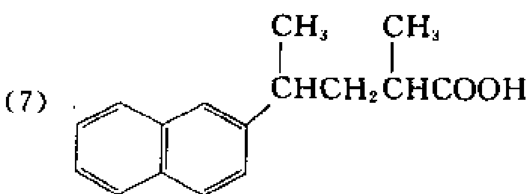
(2) 

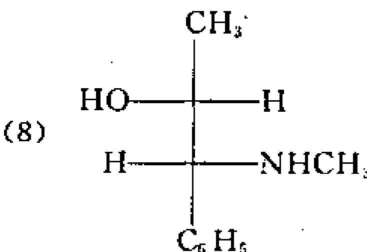
(3) 

(4) 

(5) 

(6) 

(7) 

(8) 

【答】 解题步骤:① 按官能团的优先次序选主官能团;② 选择含主官能团的最长碳链为

主链；③ 按最低系列原则给主链编号，使主官能团的编号尽可能的小；④ 若有双键或手性碳原子，则按 Z、E 命名法的"次序规则"排列基团的先后次序，再确定双键和手性碳原子的构型；⑤ 书写全称。

（1）卤代烃。含有 2 个手性碳原子，按卤素衍生物来命名。命名为(2R,3S)-3-甲基-2,3-二氯戊烷。

（2）桥环化合物。官能团 —OH，是醇。有 1 个手性碳原子，按桥环化合物命名原则，命名为(S)-6,6-二甲基二环[3·2·0]-3-庚醇。

（3）羧酸。主官能团是 —COOH（—COOH ＞ —OH），且含有双键和手性碳原子。命名为(2S,3Z)-2-羟基-3-戊烯酸。

（4）母体是芳香烃。选最简单的甲基为 1 位，其他取代基位次按最低系列原则循苯环编号。命名为 1-甲基-2-乙基-5-丙基苯(或 2-乙基-5-丙基甲苯)。

（5）主官能团 $—COOC_2H_5$，是酯。命名为 2-氯甲酰基环己烷羧酸乙酯。

（6）官能团 $\rangle C=O$，是酮。命名为 3-甲基-2-环己烯酮。

（7）官能团 —COOH，是羧酸。命名为 2-甲基-4-(2′-萘基)戊酸。

（8）主官能团 —OH（—OH ＞ $—NHCH_3$），且含 2 个手性碳原子，命名为(1R,2R)-1-苯基-1-甲氨基-2-丙醇。

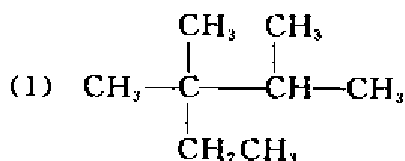
【例 1.3.2】 写出下列各化合物的构造式，原名若有错误请更正。

（1）2,3-二甲基-2-乙基丁烷　　（2）顺-2-甲基-3-戊烯

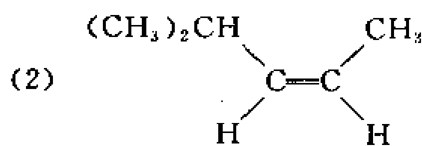
（3）4-乙基-4-氯己酸-4′-甲基戊酯　　（4）N-(2′-氨基丁基)-4-甲氧基苯胺

（5）(R)-2-甲基-5-溴-6-庚烯-3-酮　　（6）2-甲基-1-戊烯-4-酮

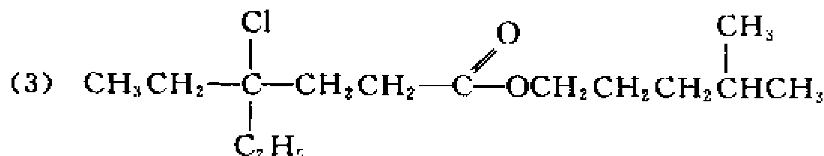
【答】 解答这类习题，一般先写出母体，然后再写上取代基就可得到化合物的构造式。若题中指明了构型，则需进一步写出其构型式。

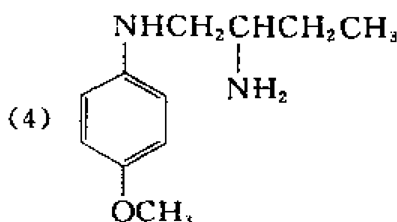


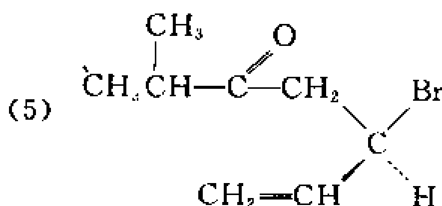
2,3,3-三甲基戊烷

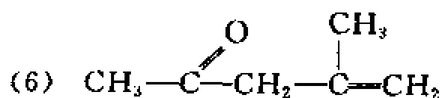


顺-4-甲基-2-戊烯



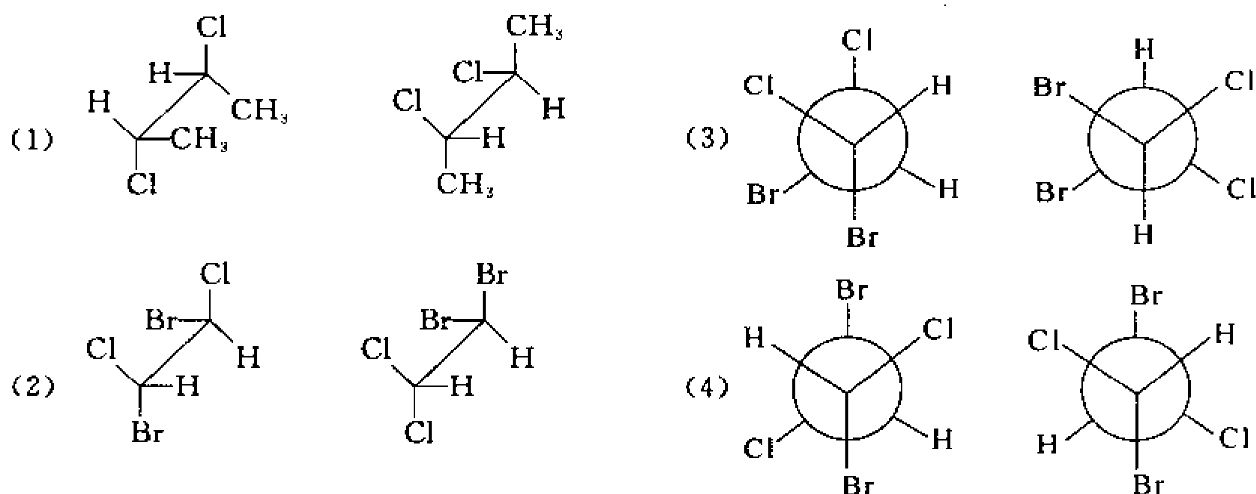






4-甲基-4-戊烯-2-酮

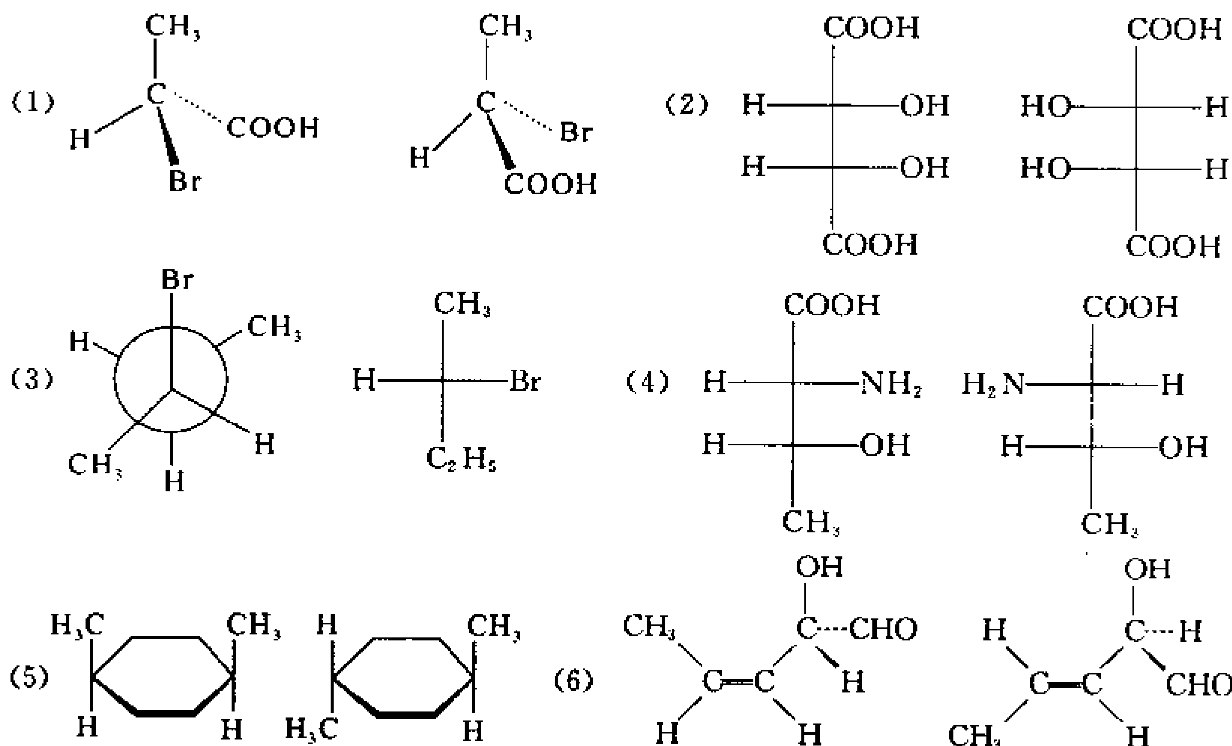
【例 1.3.3】 如何理解构造、构型和构象的不同概念？判断下列各组化合物是构造异构、构型异构、构象异构体，还是完全相同的化合物呢？



【答】 构造是指分子中原子排列的顺序或分子中原子成键的顺序。构型是指相同构造的化合物，原子或基团在分子中的空间排布方式。构象则是由于σ键的自由旋转所产生的原子或基团在分子中的不同空间排布方式。

(1) 构象不同 (2) 构造不同 (3) 构型不同 (4) 完全相同的化合物

【例 1.3.4】 下列各组化合物是互为对映异构、非对映异构(包括顺、反异构)，还是同一化合物？



【答】 立体异构包括构象异构和构型异构，构型异构包括对映异构和非对映异构，非对映异构包含顺反异构和差向异构。

2个分子不能重叠且互为镜像关系，这种异构体称为对映异构体(简称对映体)，这种分子称为手性分子，手性分子不具有对称面、对称中心或交替对称轴。

不互为对映体的立体异构体称为非对映体。在含有多个手性碳原子的立体异构体中，只有1个手性碳原子的构型不同，其余的构型都相同的非对映体，又叫差向异构体。分子内相连2个原子之间因双键或环的存在不能自由旋转而产生的异构体，称为顺反异构体。

(1) 一对对映体。这2个化合物具有相同的构造，没有对称因素。一个是R型，另一个是S型。

(2) 相同化合物。具有相同构造，有对称面。

(3) 相同化合物。具有相同构造，同是S型。

(4) 非对映体。具有相同构造，但不能彼此重叠，又不互为镜像关系。

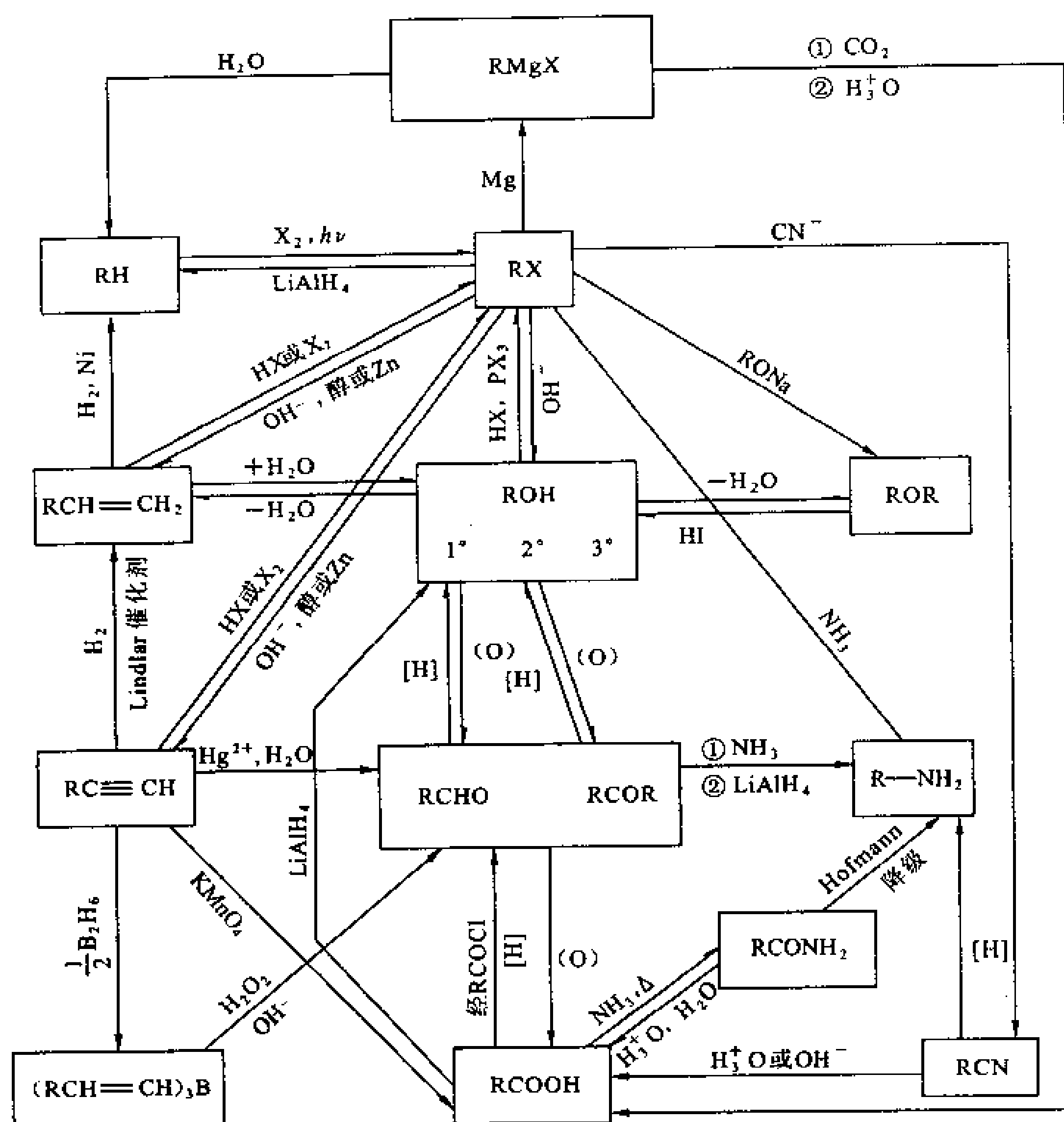
(5) 顺反异构体。取代基(甲基)所连接的环上2个碳原子不能自由旋转，产生了顺反异构。

(6) 非对映体。具有相同构造，但不能重叠，又不互为镜像关系。

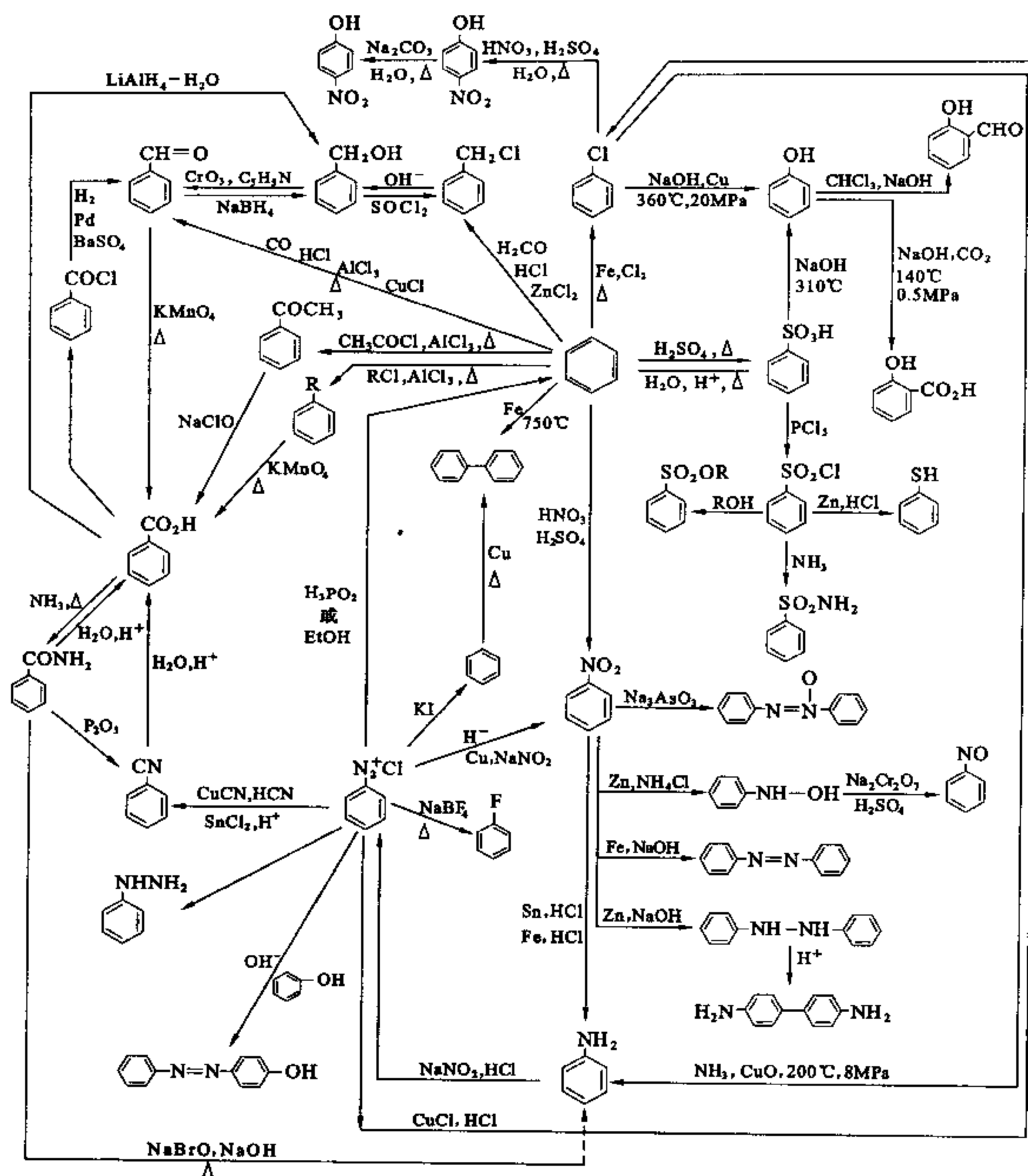
2　各类有机化合物的学习指导

* 脂肪族和芳香族各类化合物相互转变关系图

(1) 脂肪族各类化合物相互转变关系图



（2）芳香族各类化合物相互转变关系图



2.1 烷　　烃

2.1.1 基本内容和重点要求

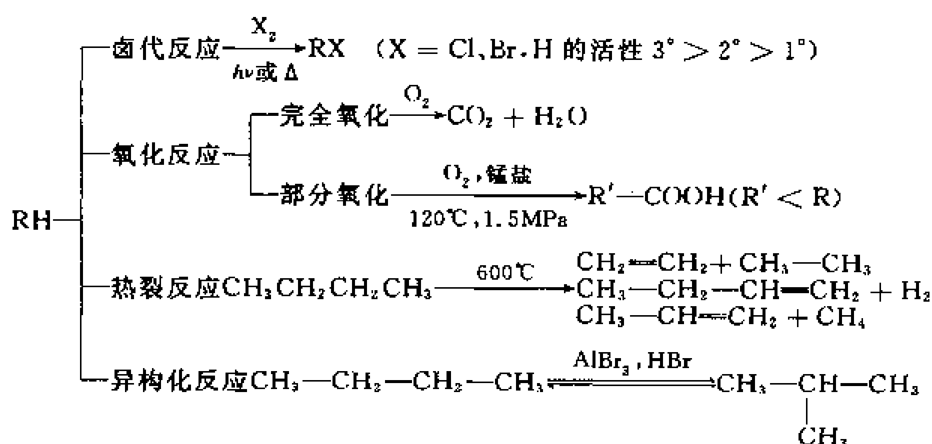
(1) 烷烃的结构与性质如熔点、沸点等的关系。

(2) 烷烃的化学性质及卤代反应机理。

(3) 烷烃的构象异构。

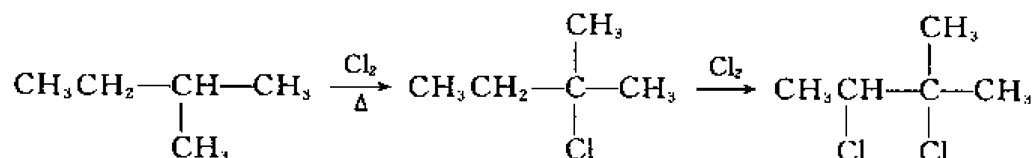
重点要求掌握自由基型卤代反应机理(包括 1°、2°、3°氢卤代的相对活性及 1°、2°、3°碳自由基的相对稳定性)。

2.1.2 烷烃的化学性质图解



2.1.3 解题示例

【例 2.1.1】 解释下列反应的实验事实：



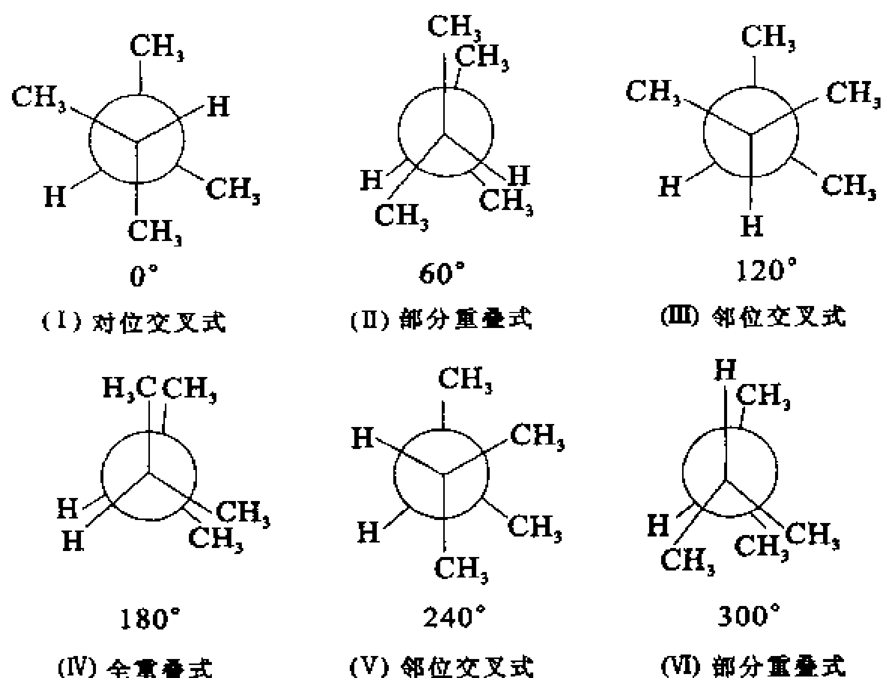
【答】 氢原子与伯、仲、叔碳原子相连接时的键能不同，分别为 406kJ/mol、393kJ/mol 和 377kJ/mol，氢原子的活泼性 3°>2°>1°。因此，在发生取代反应时 3°氢以较快的速度被取代，其次是 2°氢，1°氢较难被取代。

【例 2.1.2】 用纽曼(Newman)投影式表示 2,3-二甲基丁烷的各交叉式和重叠式构象异构体，并比较其相应的能量。

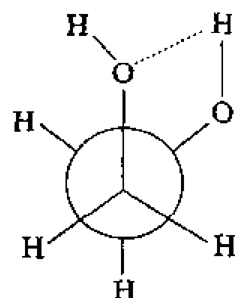
【答】 2,3-二甲基丁烷从对位交叉式开始旋转 360°的典型构象式如下图示。

构象越稳定能量就越低，所以能量高低次序为：

Ⅳ>(Ⅱ=Ⅵ)>(Ⅲ=Ⅴ)>Ⅰ



【例 2.1.3】 写出化合物 $HOCH_2—CH_2OH$ 的最稳定构象。



【答】 根据化合物的构造式可以写出其纽曼投影式。沿着碳碳单键旋转可有无穷多构象，也就有无穷多的纽曼投影式。能量最低，也就是最稳定的构象是邻位交叉式，因为这种构象可形成分子内氢键。

2.1.4 习题及参考答案

2. 烷　　烃

2.1 写出 C_7H_{16} 的构造异构体，并用系统命名法命名。

【答】 C_7H_{16} 的构造异构体有 9 种。

序　号	异　构　体	名　　称	序　号	异　构　体	名　　称
1	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	庚　　烷	6	$CH_3CH_2CH—CHCH_3$（C3、C4 上各连 CH_3）	2,3-二甲基戊烷
2	$CH_3CH_2CH_2CH_2CHCH_3$（CH 上连 CH_3）	2-甲基己烷	7	$CH_3CHCH_2CHCH_3$（两个 CH 上各连 CH_3）	2,4-二甲基戊烷
3	$CH_3CH_2CH_2CHCH_2CH_3$（CH 上连 CH_3）	3-甲基己烷	8	$CH_3CH_2CHCH_2CH_3$（CH 上连 CH_2CH_3）	3-乙基戊烷
4	$CH_3CH_2CH_2—C—CH_3$（C 上连两个 CH_3）	2,2-二甲基戊烷	9	$CH_3CH—C—CH_3$（CH 上连 CH_3，C 上连两个 CH_3）	2,2,3-三甲基丁烷
5	$CH_3CH_2—C—CH_2CH_3$（C 上连两个 CH_3）	3,3-二甲基戊烷			

2.2 用系统命名法命名下列化合物，并指出这些化合物的伯、仲、叔、季碳原子。

(1)
$$\begin{matrix} & CH_3 & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ CH_3- & C & - & CH- & CH_3 \\ & | & & & \\ & CH_3 & & & \end{matrix}$$

(2)
$$\begin{matrix} & CH_2-CH_3 & & & \\ & | & & & \\ CH_3- & C- & CH_2- & CH_2- & CH_2-CH_3 \\ & | & & & \\ & CH_2-CH_3 & & & \end{matrix}$$

(3)
$$\begin{matrix} CH_3- & CH- & CH- & CH- & CH_2-CH_3 \\ & | & | & | & \\ & CH_3 & CH_2 & CH-CH_3 & \\ & & | & | & \\ & & CH_3 & CH_3 & \end{matrix}$$

(4)
$$\begin{matrix} CH_3-CH_2 & & CH_3 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & C & \\ & \diagup\ \diagdown & \\ CH_3-CH_2 & & H \end{matrix}$$

(5)
$$\begin{matrix} & & CH_3 & & \\ & & | & & \\ CH_3- & CH_2- & C- & CH_2- & CH_3 \\ & & | & & \\ & & CH-CH_3 & & \\ & & | & & \\ & & CH_3 & & \end{matrix}$$

(6)
$$\begin{matrix} CH_3- & CH- & CH- & CH_2-CH_3 \\ & | & | & \\ & CH_2 & CH_3 & \\ & | & & \\ & CH_3 & & \end{matrix}$$

(7) $(C_2H_5)_2CHCH(CH_3)CH_2CH_3$

(8) $(C_2H_5)_2CHCH(C_2H_5)CH_2CH(CH_3)_2$

【答】

(1)
$$\begin{matrix} & CH_3 & & CH_3 & \\ & {}^{4^\circ}| & & {}^{3^\circ}| & \\ \overset{1^\circ}{CH_3}- & C & - & CH- & CH_3 \\ & | & & & \\ & CH_3 & & & \end{matrix}$$

2,2,3-三甲基丁烷

(2)
$$\begin{matrix} & \overset{2^\circ}{CH_2}-CH_3 & & & \\ & {}^{4^\circ}| & & & \\ \overset{1^\circ}{CH_3}- & C- & CH_2- & CH_2- & CH_2-CH_3 \\ & | & & & \\ & CH_2-CH_3 & & & \end{matrix}$$

3-甲基-3-乙基庚烷

(3)
$$\begin{matrix} \overset{1^\circ}{CH_3}- & \overset{3^\circ}{CH}- & \overset{3^\circ}{CH}- & \overset{3^\circ}{CH}- & \overset{2^\circ}{CH_2}-CH_3 \\ & | & | & {}^{3^\circ}| & \\ & CH_3 & CH_2 & CH-CH_3 & \\ & & | & | & \\ & & CH_3 & CH_3 & \end{matrix}$$

2,5-二甲基-3,4-二乙基己烷

(4)
$$\begin{matrix} \overset{1^\circ}{CH_3}-\overset{2^\circ}{CH_2} & & CH_3 \\ & \diagdown{}^{3^\circ}\diagup & \\ & C & \\ & \diagup\ \diagdown & \\ CH_3-CH_2 & & H \end{matrix}$$

3-甲基戊烷

(5)
$$\begin{matrix} & & CH_3 & & \\ & & {}^{4^\circ}| & & \\ \overset{1^\circ}{CH_3}- & \overset{2^\circ}{CH_2}- & C- & CH_2- & CH_3 \\ & & | & & \\ & & {}^{3^\circ}CH-CH_3 & & \\ & & | & & \\ & & CH_3 & & \end{matrix}$$

2,3-二甲基-3-乙基戊烷

(6)
$$\begin{matrix} \overset{1^\circ}{CH_3}- & \overset{3^\circ}{CH}- & \overset{3^\circ}{CH}- & \overset{2^\circ}{CH_2}-CH_3 \\ & | & | & \\ & CH_2 & CH_3 & \\ & | & & \\ & CH_3 & & \end{matrix}$$

3,4-二甲基己烷

(7)
$$\begin{matrix} CH_3CH_2\overset{3^\circ}{CH}- & \overset{3^\circ}{CH}\overset{2^\circ}{CH_2}\overset{1^\circ}{CH_3} \\ | & | \\ C_2H_5 & CH_3 \end{matrix}$$

3-甲基-4-乙基己烷

(8)
$$\begin{matrix} CH_3-CH_2- & \overset{3^\circ}{CH}- & \overset{3^\circ}{CH}- & \overset{2^\circ}{CH_2}- & \overset{3^\circ}{CH}- & \overset{1^\circ}{CH_3} \\ & | & | & & | & \\ & CH_2 & CH_2 & & CH_3 & \\ & | & | & & & \\ & CH_3 & CH_3 & & & \end{matrix}$$

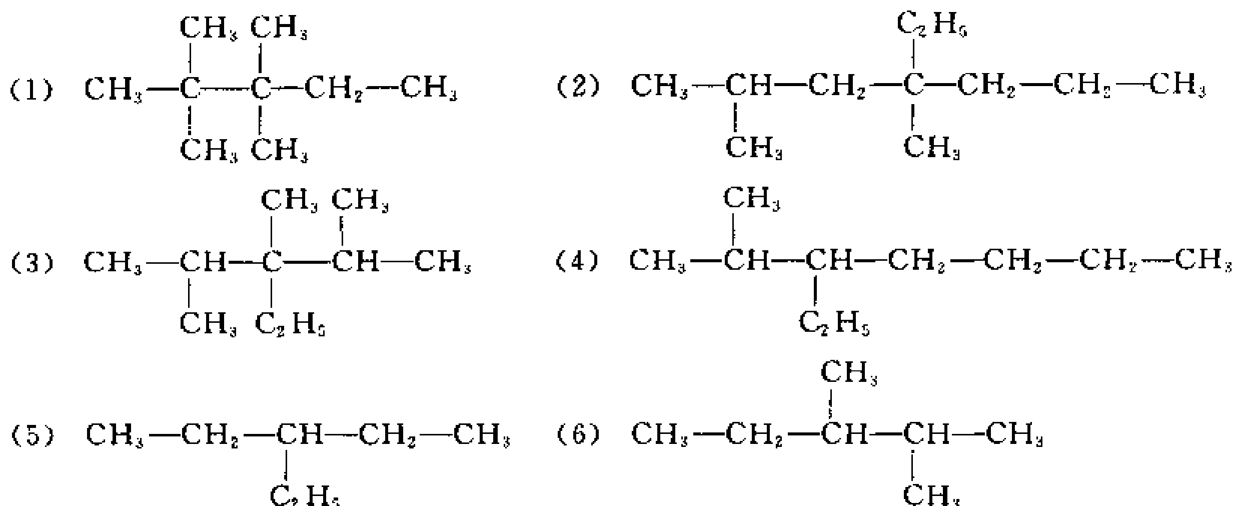
2-甲基-4,5-二乙基庚烷

2.3　写出下列化合物的构造式：

(1) 2,2,3,3-四甲基戊烷　(2) 2,4-二甲基-4-乙基庚烷　(3) 2,3,4-三甲基-3-乙基戊烷

(4) 2-甲基-3-乙基庚烷　(5) 三乙基甲烷　(6) 甲基乙基异丙基甲烷

【答】



2.4　不看物理常数表，把下列化合物按沸点降低的次序排列，并简要说明理由。

(1) 正庚烷　(2) 正己烷　(3) 2-甲基戊烷　(4) 正癸烷　(5) 2,2-二甲基丁烷

【答】 正癸烷＞正庚烷＞正己烷＞2-甲基戊烷＞2,2-二甲基丁烷

因为烷烃的沸点随碳原子数的增加而升高；在碳原子数相同的情况下，沸点随支链的增加而下降。

2.5　已知烷烃的相对分子质量为 72，根据氯代反应产物的不同：

(1) 如果一元氯代产物只有 1 种；

(2) 如果一元氯代产物可以有 3 种；

(3) 如果一元氯代产物可以有 4 种；

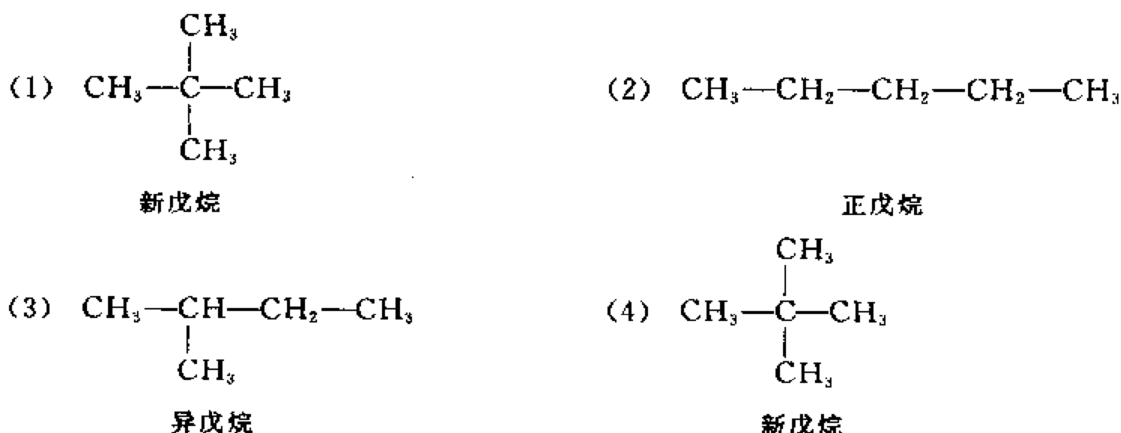
(4) 如果二元氯代产物只可能有 2 种。

试推测各烷烃的构造，并写出其构造式。

【答】 根据烷烃通式 C_nH_{2n+2} 进行计算：

$$12n+2n+2=72 \qquad n=5$$

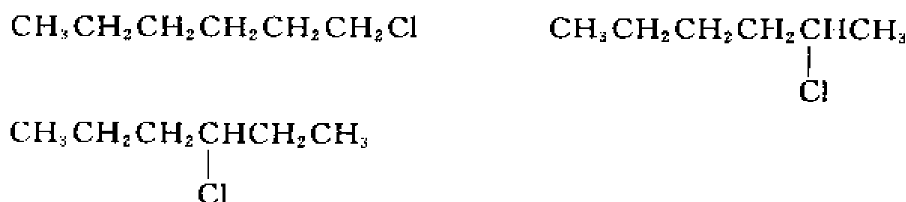
可见各烷烃都是 C_5H_{12}（戊烷）的异构体，构造分别为：



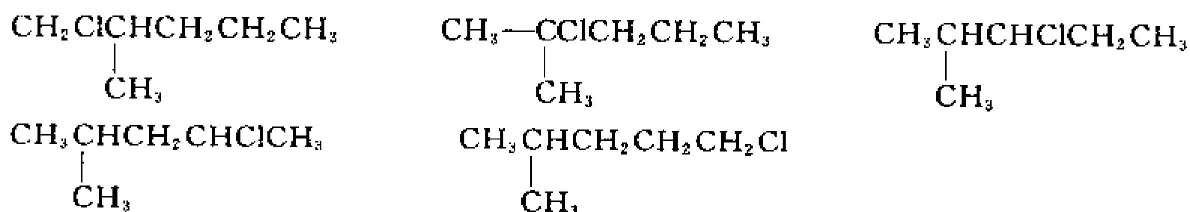
2.6 写出下列各化合物进行一氯代反应时，预计可能得到的产物的构造式。

（1）正己烷　（2）异己烷　（3）2,2-二甲基丁烷

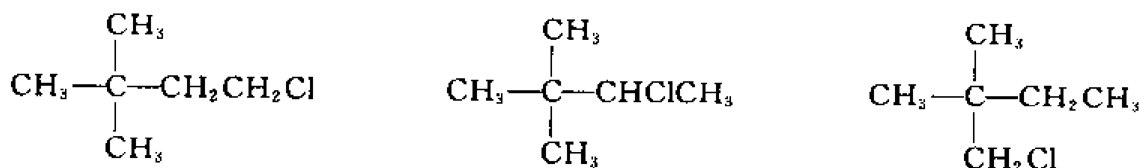
【答】（1）正己烷的一氯代产物有 3 种：



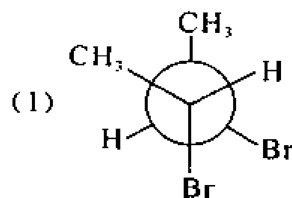
（2）异己烷的一氯代产物有 5 种：

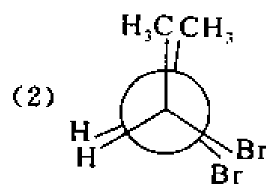


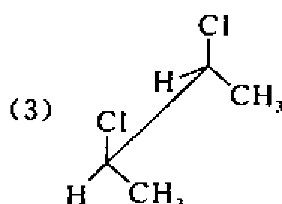
（3）2,2-二甲基丁烷的一氯代产物有 3 种：

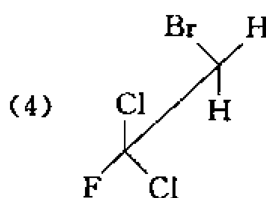


2.7 将下列的纽曼（M. Newman）投影式改为透视式，透视式改为纽曼投影式。

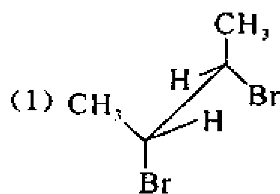
（1）


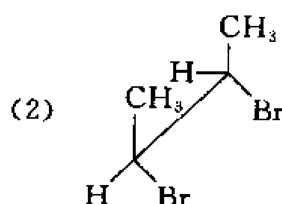
（2）


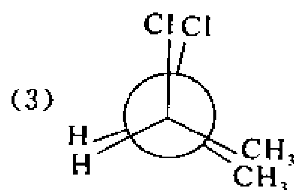
（3）


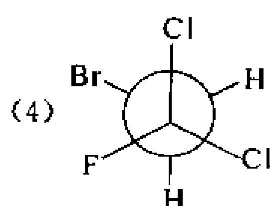
（4）


【答】

（1）


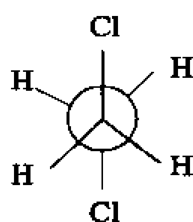
（2）


（3）


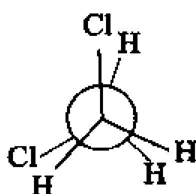
（4）


2.8 用纽曼投影式表示 1,2-二氯乙烷($CH_2Cl—CH_2Cl$)沿碳碳键轴相对旋转时所产生的典型构象,并画出各种构象的能量曲线图。

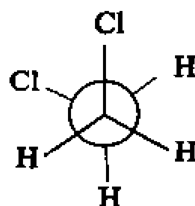
【答】 所产生的典型构象有如下 4 种。



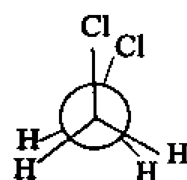
对位交叉式



部分重叠式

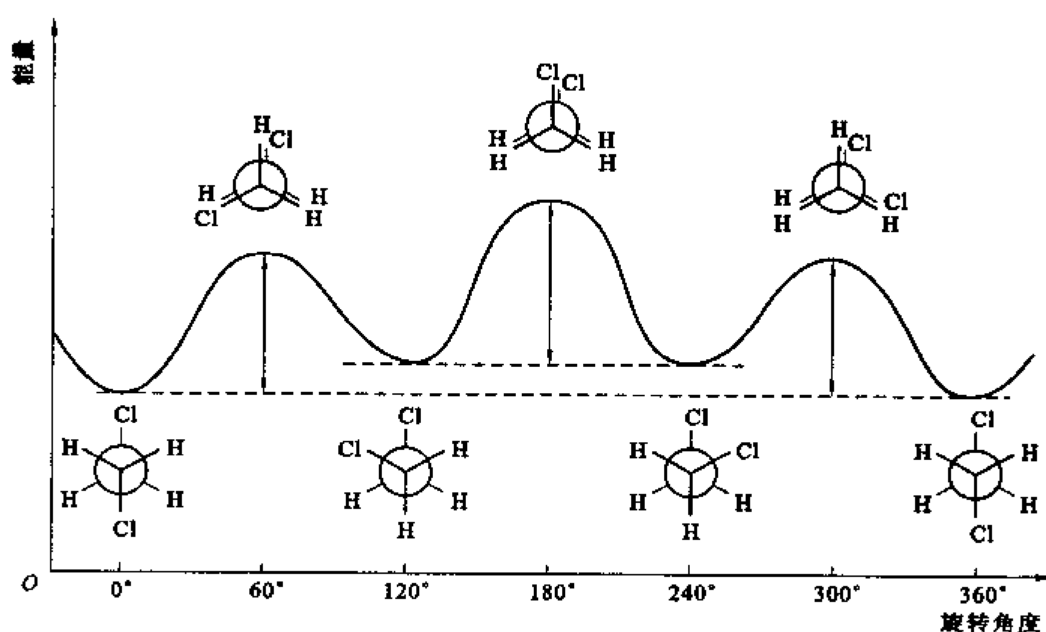


邻位交叉式



全重叠式

1,2-二氯乙烷构象的能量曲线图如下所示。



2.2 不饱和烃

2.2.1 基本内容和重点要求

(1) 烯烃、炔烃和二烯烃的结构特征。

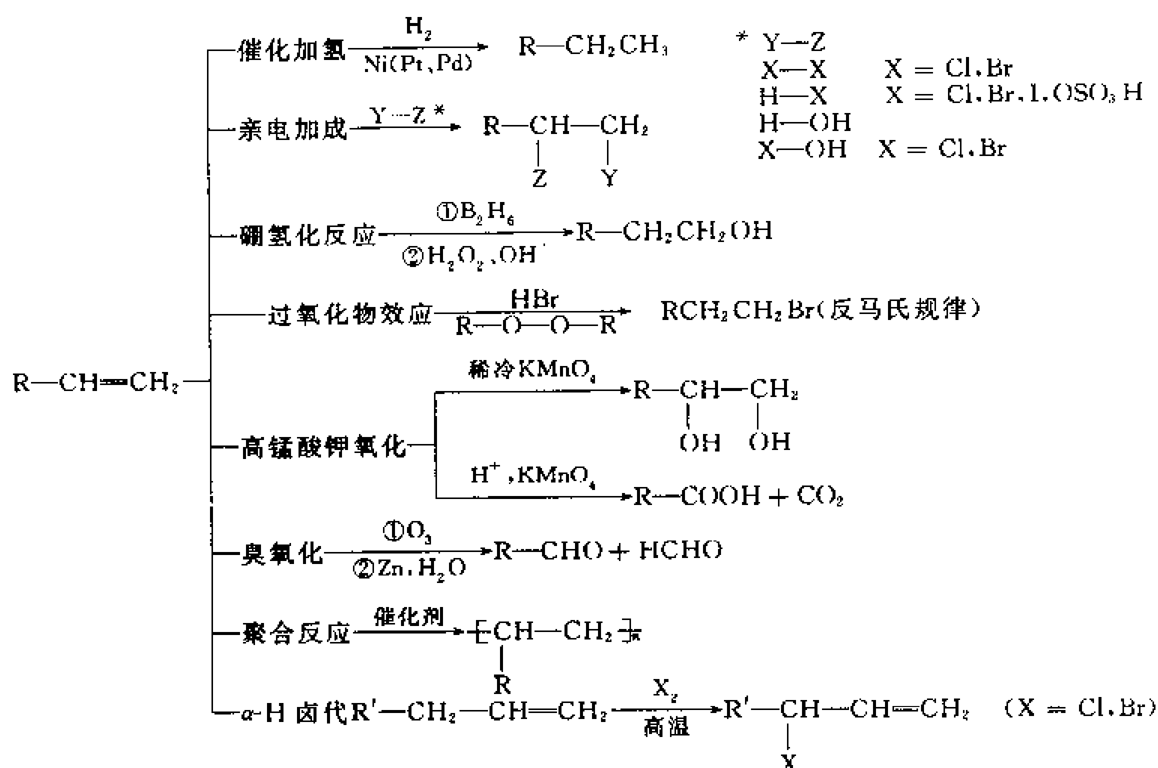
(2) 烯烃、炔烃和二烯烃的化学性质;亲电加成反应历程;马尔可夫尼可夫(Markovnikov)规律。

(3) 共轭体系和共轭效应。

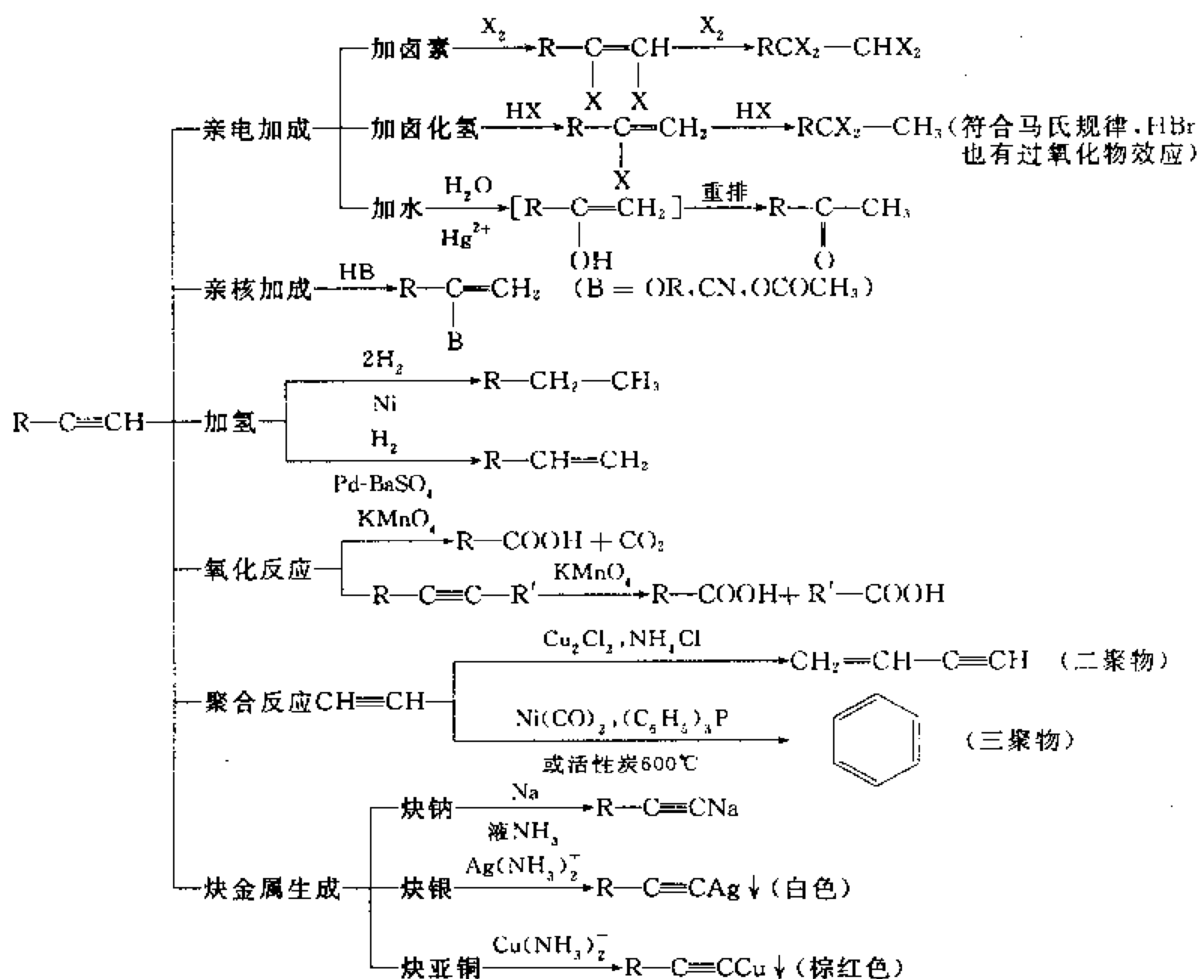
重点要求掌握烯烃、炔烃和二烯烃的结构和化学性质;马尔可夫尼可夫规律;亲电加成反应历程;共轭效应。

2.2.2 烯烃、炔烃和共轭二烯烃的化学性质图解

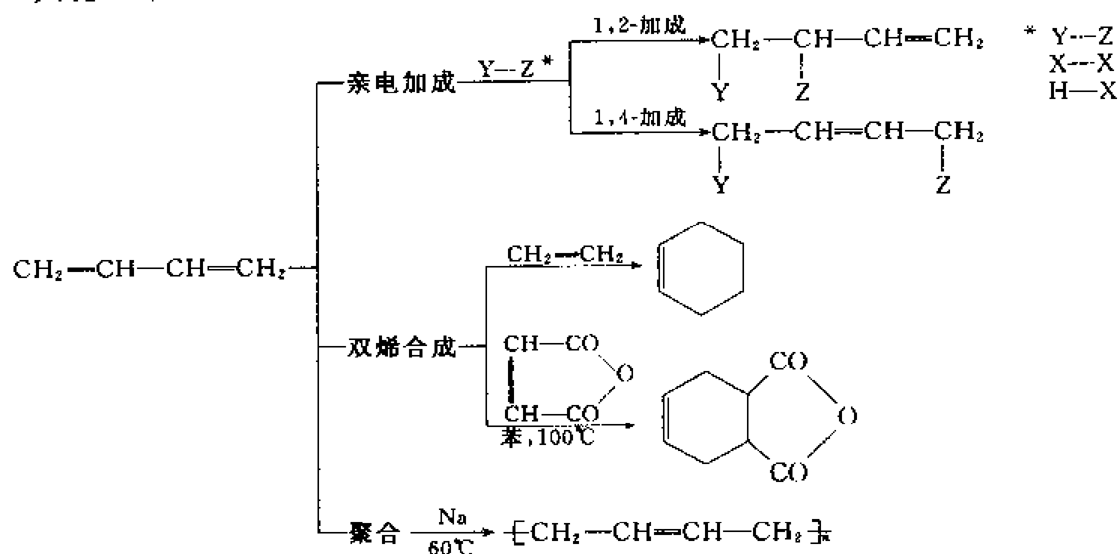
(1) 烯烃


R—CH═CH₂
催化加氢
H₂
Ni(Pt,Pd)
R—CH₂CH₃
亲电加成
Y—Z *
R—CH—CH₂
Z Y
* Y—Z
X—X X = Cl,Br
H—X X = Cl,Br,I,OSO₃H
H—OH
X—OH X = Cl,Br
硼氢化反应
①B₂H₆
②H₂O₂,OH⁻
R—CH₂CH₂OH
过氧化物效应
HBr
R—O—O—R
RCH₂CH₂Br(反马氏规律)
高锰酸钾氧化
稀冷KMnO₄
R—CH—CH₂
OH OH
H⁺,KMnO₄
R—COOH + CO₂
臭氧化
①O₃
②Zn,H₂O
R—CHO + HCHO
聚合反应
催化剂
⁅CH—CH₂⁆ₙ
R
α-H 卤代R'—CH₂—CH═CH₂
X₂
高温
R'—CH—CH═CH₂
X
(X = Cl,Br)

(2) 炔烃

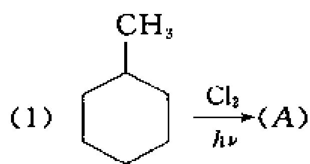

R—C≡CH
亲电加成
加卤素
X₂
R—C═CH
X X
RCX₂—CHX₂
加卤化氢
HX
R—C═CH₂
X
RCX₂—CH₃(符合马氏规律,HBr也有过氧化物效应)
加水
H₂O
Hg²⁺
[R—C═CH₂]
OH
重排
R—C—CH₃
O
亲核加成
HB
R—C═CH₂
B
(B = OR,CN,OCOCH₃)
加氢
2H₂
Ni
R—CH₂—CH₃
H₂
Pd-BaSO₄
R—CH═CH₂
氧化反应
KMnO₄
R—COOH + CO₂
R—C≡C—R'
R—COOH+ R'—COOH
聚合反应CH≡CH
Cu₂Cl₂,NH₄Cl
CH₂═CH—C≡CH
(二聚物)
Ni(CO)₂,(C₆H₅)₃P
或活性炭600℃
(三聚物)
炔金属生成
炔钠
Na
液NH₃
R—C≡CNa
炔银
Ag(NH₃)₂⁺
R—C≡CAg↓(白色)
炔亚铜
Cu(NH₃)₂⁺
R—C≡CCu↓(棕红色)

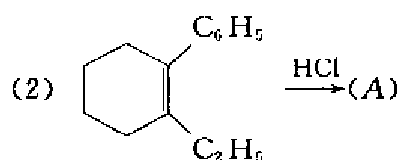
(3) 共轭二烯烃



2.2.3 解题示例

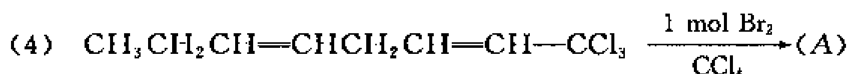
【例 2.2.1】 完成下列各反应式:

(1) 

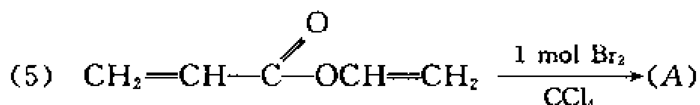
(2) 



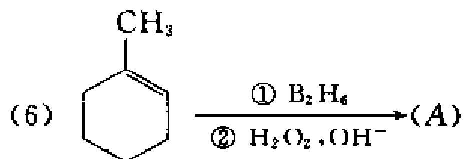
(3) $(CH_3)_3C—CH═CH_2 \xrightarrow{HBr} (A)+(B)$

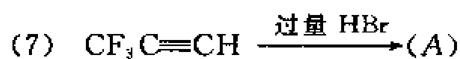


(4) $CH_3CH_2CH═CHCH_2CH═CH—CCl_3 \xrightarrow[CCl_4]{1\ mol\ Br_2} (A)$

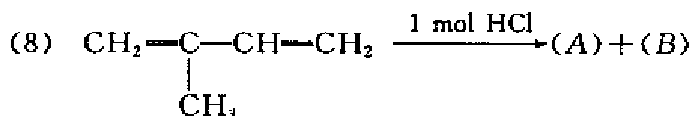


(5) $CH_2═CH—C(═O)—OCH═CH_2 \xrightarrow[CCl_4]{1\ mol\ Br_2} (A)$

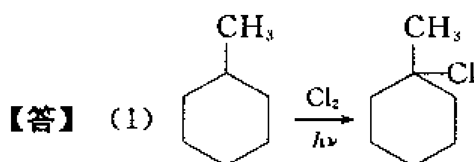
(6) 



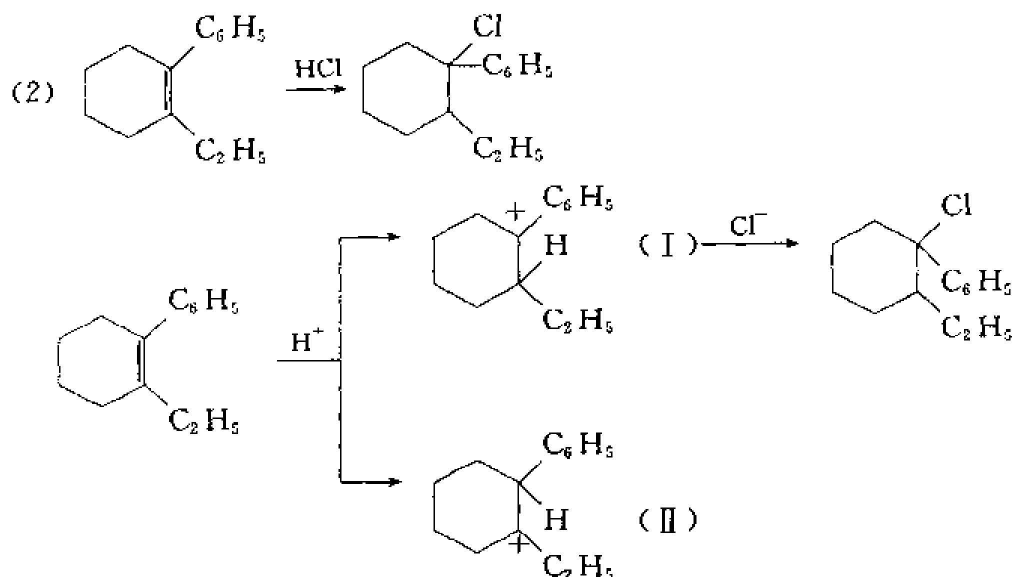
(7) $CF_3C≡CH \xrightarrow{过量\ HBr} (A)$



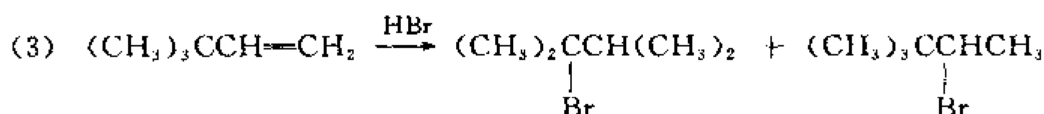
(8) $CH_2═C(CH_3)—CH═CH_2 \xrightarrow{1\ mol\ HCl} (A)+(B)$

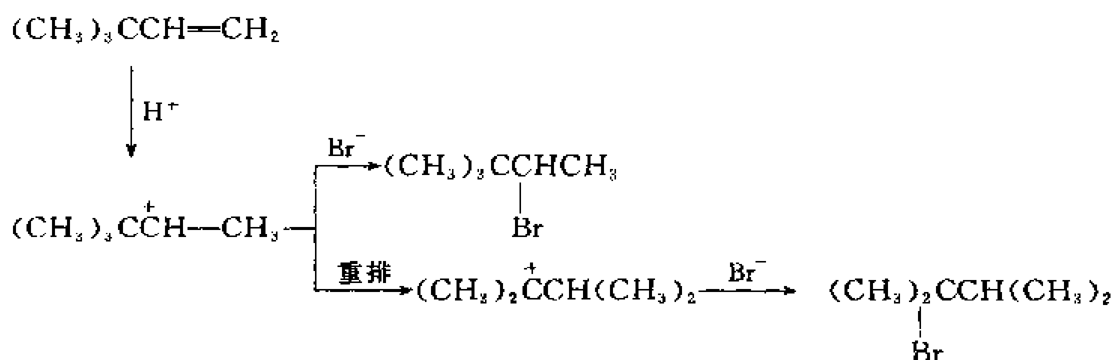
【答】 (1) 

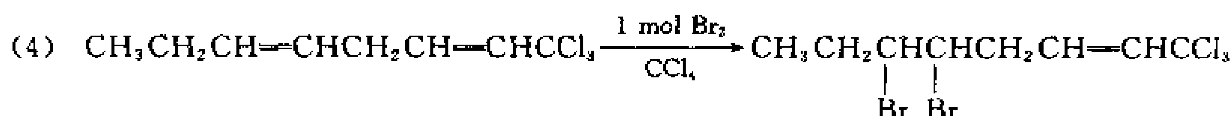
自由基溴代反应选择性高,活性:叔氢原子>仲氢原子>伯氢原子。



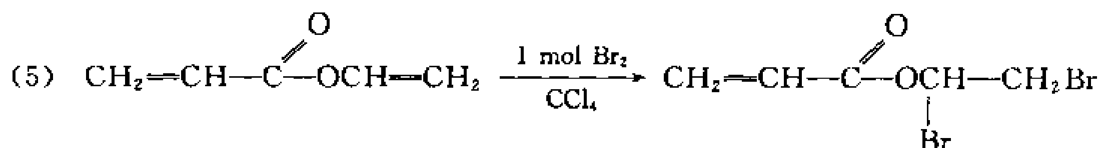
(Ⅰ)存在 p,π 共轭效应，所以碳正离子稳定性(Ⅰ)>(Ⅱ)，反应按(Ⅰ)途径进行。



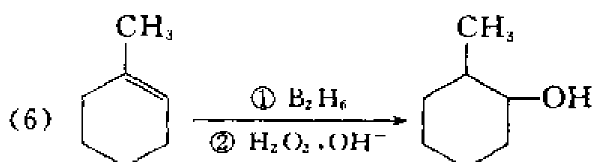




烯烃与溴发生亲电加成反应，碳碳双键连有推电子基，电子云密度较高，反应容易进行。

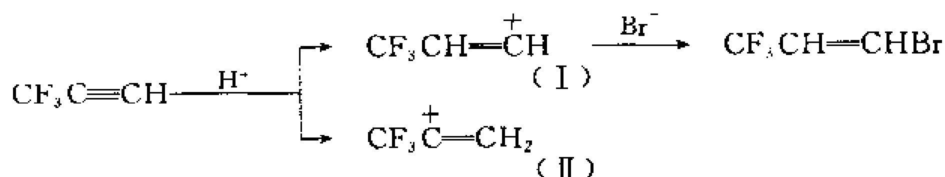


电子云密度大的碳碳双键容易发生亲电加成反应。

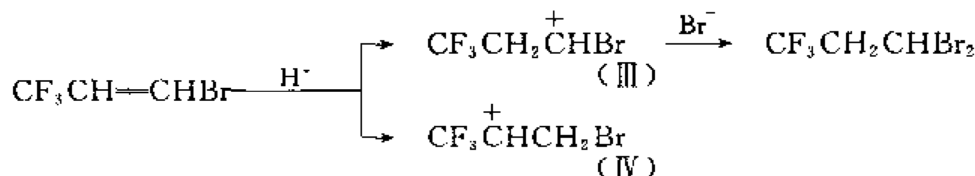


烯烃的硼氢化、氧化水解生成的产物是醇，醇羟基连接在氢原子较多的碳原子上。

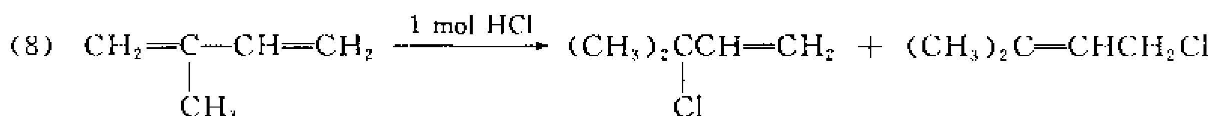


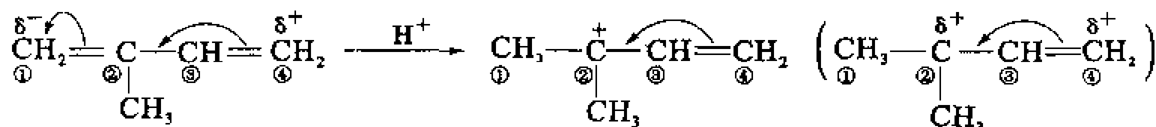


(Ⅱ)的碳正离子上连接有强吸电子基—CF_3,其稳定性<(Ⅰ),反应按(Ⅰ)途径进行。



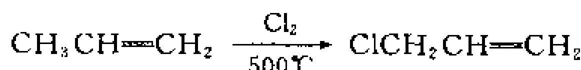
吸电子能力—CF_3 >—Br,直接与—CF_3 相连的碳正离子(Ⅳ)的稳定性<(Ⅲ)。反应按(Ⅲ)途径进行。





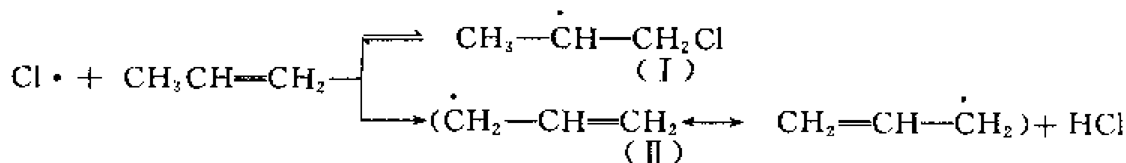
烯丙位碳正离子较稳定,Cl^- 进攻 C_3 或 C_1 得出不同产物。

【例 2.2.2】 丙烯与氯气在高温时主要生成 3-氯丙烯,而不是双键上的加成反应或双键碳上的氢被取代呢?



【答】 这是自由基取代反应,反应机理与烷烃卤代反应相似;而卤素与烯烃的加成反应通常是在液相中以亲电加成反应机理进行。

在高温条件下,Cl_2 均裂生成高能量的 Cl·自由基,Cl·进攻 α-H 产生的自由基比加到双键上所产生的自由基稳定。



在自由基(Ⅰ)中,C—Cl 键在高温下易断裂而使反应可逆,并且(Ⅰ)自由基不如(Ⅱ)自由基稳定,因为(Ⅱ)有 2 个等价共振结构式,比较稳定。因此反应主要通过(Ⅱ)途径,进一步与 Cl_2 反应生成 α-氯代产物。

【例 2.2.3】 用化学方法鉴别下列各化合物:

(*A*) 异己烷 (*B*) 1,3-己二烯 (*C*) 1-己炔 (*D*) 1-己烯

【答】 用化学方法鉴别与鉴定有机化合物主要是根据化合物性质上的差异以及某些化合物的特征反应。鉴定不同类型的化合物通常是根据不同官能团的典型性质;鉴别同一类化合物则是根据化合物在某些方面的特点。这里所选用的化学反应与通常用于合成的反应是有区别的,原则上应该是:

① 方法简单易行，无苛刻的反应条件，一般在试管中即可进行试验，步骤较少。

② 现象（包括颜色、气泡、沉淀、指示剂变色等）明显，一般凭观察就能得出结论。

③ 最好是该化合物的特征反应。

④ 注意杂质的影响，例如用金属钠检验醇时样品一定要无水。

在鉴别一组化合物时，除符合上述原则外，还应考虑鉴别的先后次序，如把活泼的先检出；有特征反应的先检出，不反应的留下；剩下最后一个就不必检验了。

解答这类题常用叙述式、表格式、流程图式、图解式或用化学反应式表示，并注明发生的现象。

（1）叙述式

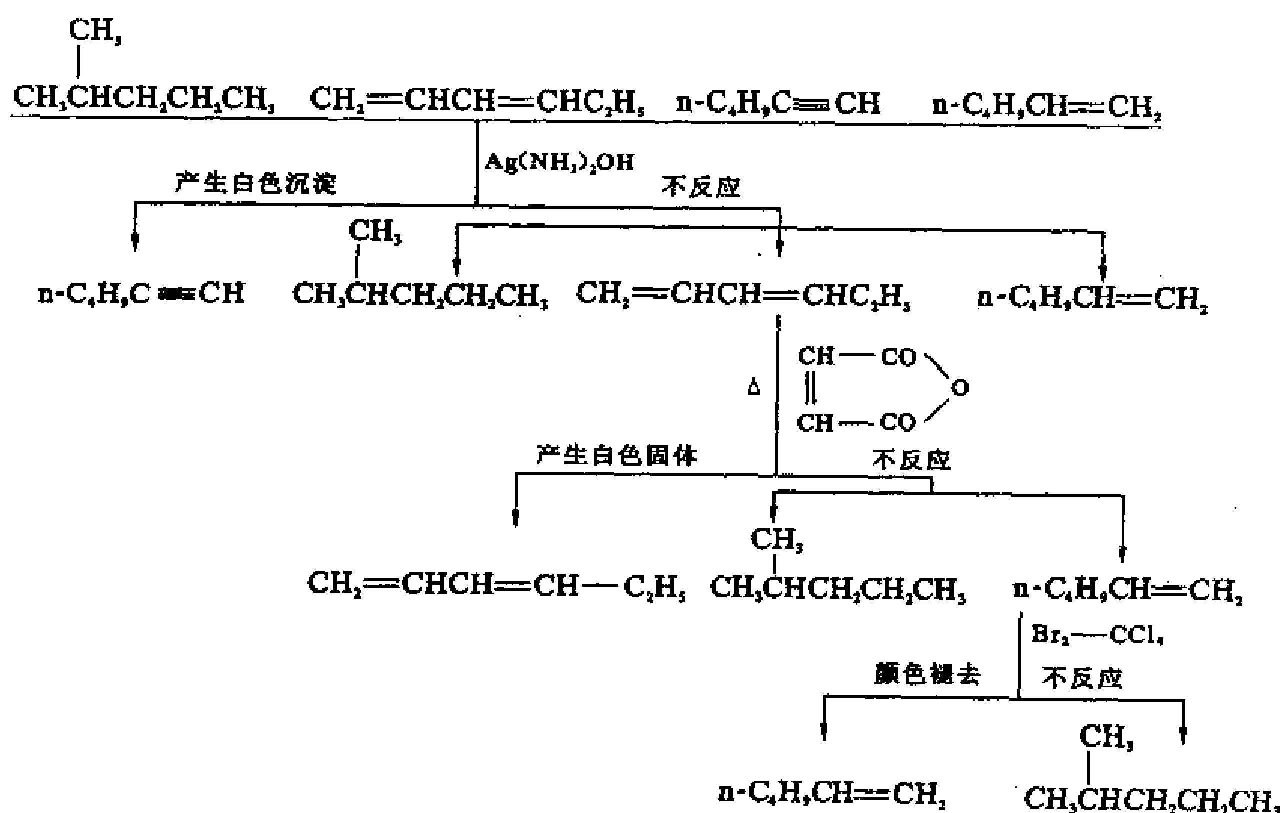
取各化合物少许，分别加入硝酸银的氨溶液，能产生白色的是 *C*，无现象的是 *A*、*B*、*D*。再取 *A*、*B*、*D* 少许，各加入顺丁烯二酸酐，加热生成白色固体的是 *B*，无此现象的是 *A*、*D*。在 *A* 和 *D* 中分别加入 Br_2 的四氯化碳溶液，颜色褪去的为 *D*，无此现象的是 *A*。

（2）表格式

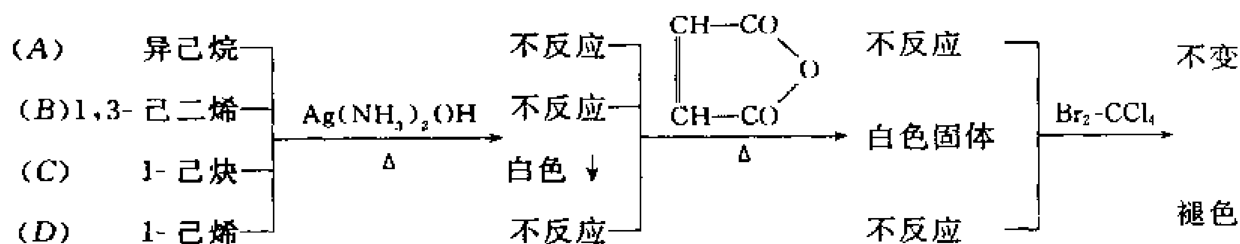
试　剂	反　应　现　象	结	论		
		A	*B*	*C*	*D*
$Ag(NH_3)_2OH$	产生白色沉淀	—	—	+	—
$CH-CO$ ‖　　　O $CH-CO$	产生白色固体	—	+	×	—
Br_2-CCl_4	颜色褪去	—	×	×	+

注：表中"+"表示有此现象；"—"表示无此现象；"×"表示不必检验。

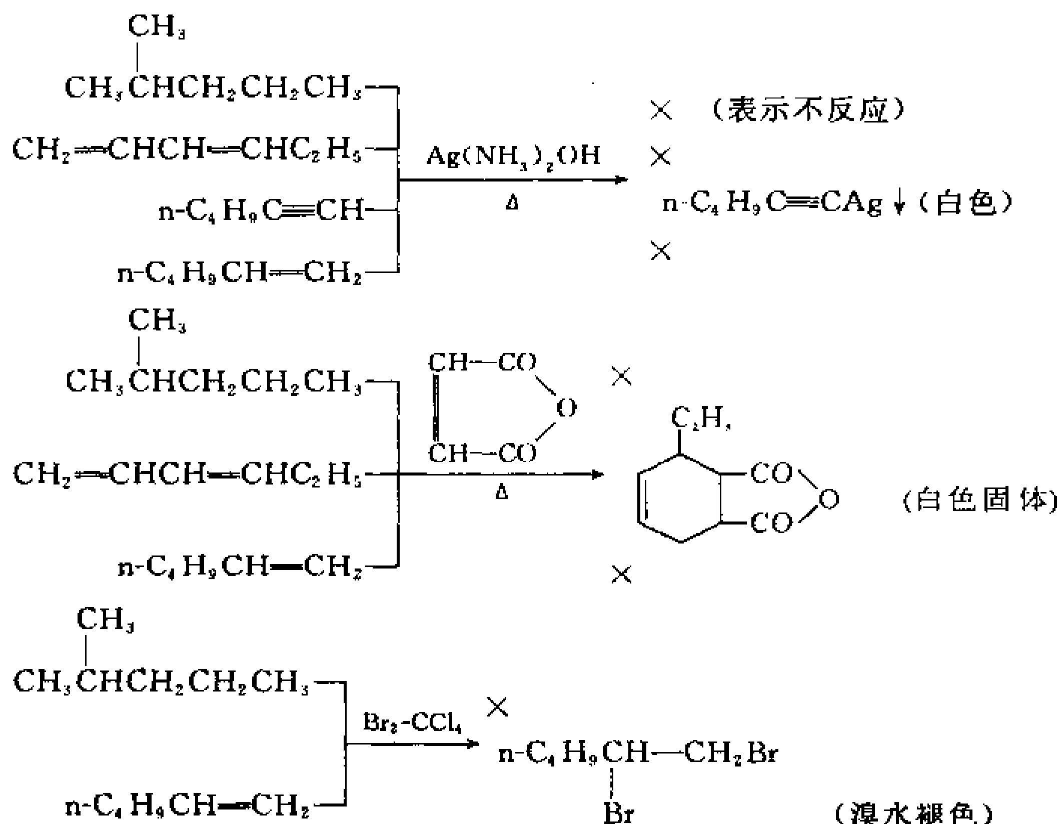
（3）流程图式



(4) 图解式



(5) 化学反应式



【例 2.2.4】 有两个化合物 *A*、*B* 分子式均为 C_5H_8，它们都能使溴的四氯化碳溶液迅速褪色；*A* 与硝酸银的氨溶液反应生成白色沉淀，而 *B* 却无此反应。*A*、*B* 经催化氢化都生成正戊烷。*B* 与热的高锰酸钾溶液反应得到乙酸和丙酸。试推出 *A*、*B* 的构造式。

【答】 *A*、*B* 能使溴的四氯化碳溶液褪色，说明有不饱和键。*A* 与硝酸银的氨溶液生成沉淀，说明有炔氢（$-C\equiv CH$），*B* 不与之生成沉淀，说明没有炔氢。*A*、*B* 经催化氢化生成正戊烷，表明是直链烃。又由于 *B* 与热的高锰酸钾溶液作用生成乙酸和丙酸，则可推知 *B* 的构造式是 $CH_3CH_2C\equiv CCH_3$，*A* 是 $CH_3CH_2CH_2C\equiv CH$。

2.2.4 习题及参考答案

3. 不饱和烃

3.1 写出烯烃 C_5H_{10} 的所有构造异构体和顺反异构体，并用系统命名法命名。

【答】 C_5H_{10} 的构造异构体共有 6 种。

序号	异构体	名称	序号	异构体	名称
1	$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$	1-戊烯	4	$CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}=CH_2$	2-甲基-1-丁烯
2	$\underset{H}{\overset{CH_3CH_2}{}}\!>C=C<\!\underset{H}{\overset{CH_3}{}}$	(Z) 2-戊烯	5	$CH_3-CH=\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}-CH_3$	2-甲基-2-丁烯
3	$\underset{H}{\overset{CH_3CH_2}{}}\!>C=C<\!\underset{CH_3}{\overset{H}{}}$	(E) 2-戊烯	6	$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH}CH=CH_2$	3-甲基-1-丁烯

3.2 写出 C_5H_8 的各种链状化合物的构造异构体，并用系统命名法命名。

【答】 C_5H_8 的链状化合物的异构体共有 9 种。其中炔烃有 3 种异构体，二烯烃有 6 种异构体。

异构体	名称	异构体	名称
$CH_3-CH_2-CH_2-C\equiv CH$	1-戊炔	$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$	1,4-戊二烯
$CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3$	2-戊炔	$CH_3-CH=C=CH-CH_3$	2,3-戊二烯
$CH_3-\underset{}{\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{CH}}-C\equiv CH$	3-甲基-1-丁炔	$CH_2=CH-\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{C}=CH_2$	2-甲基-1,3-丁二烯
$CH_3-CH_2-CH=C=CH_2$	1,2-戊二烯	$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{C}=C=CH_2$	3-甲基-1,2-丁二烯
$CH_3-CH=CH-CH=CH_2$	1,3-戊二烯		

3.3 写出下列各化合物的构造式，并用系统命名法命名。

(1) 对称甲基异丙基乙烯　　(2) 不对称甲基乙基乙烯

(3) 不对称二乙基乙烯　　(4) 三乙基乙烯

(5) 丙烯基乙炔　　(6) 甲基异丙基乙炔

(7) 叔丁基乙炔　　(8) 二乙烯基乙炔

(9) 烯丙基乙炔　　(10) 异戊二烯

【答】

(1) $CH_3CH=CHCH(CH_3)_2$

4-甲基-2-戊烯

(2) $CH_3CH_2\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}=CH_2$

2-甲基-1-丁烯

(3) $(CH_3CH_2)_2C=CH_2$

2-乙基-1-丁烯

(4) $(CH_3CH_2)_2C=CHCH_2CH_3$

3-乙基-3-己烯

(5) $CH_3CH=CHC\equiv CH$

3-戊烯-1-炔

(6) $CH_3C\equiv CCH(CH_3)_2$

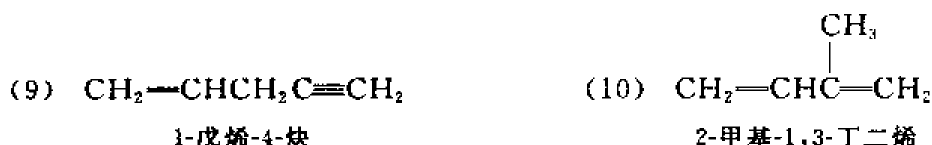
4-甲基-2-戊炔

(7) $(CH_3)_3CC\equiv CH$

3,3-二甲基-1-丁炔

(8) $CH_2=CHC\equiv CCH=CH_2$

1,5-己二烯-3-炔



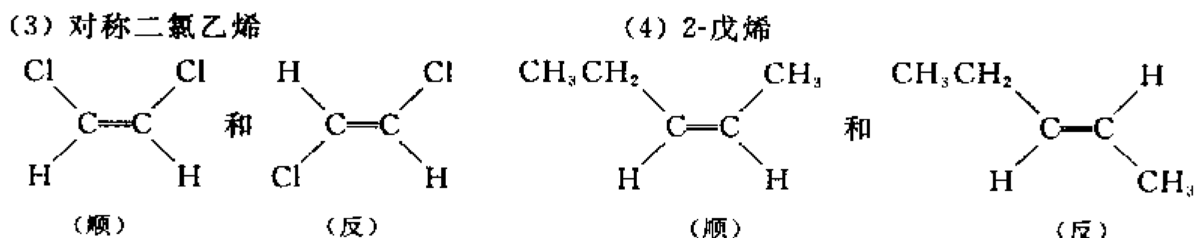
3.4 下列化合物有无顺反异构？若有则写出它们的顺反异构体。

(1) 2-甲基-1-丁烯　　(2) 2-甲基-2-戊烯　　(3) 对称二氯乙烯

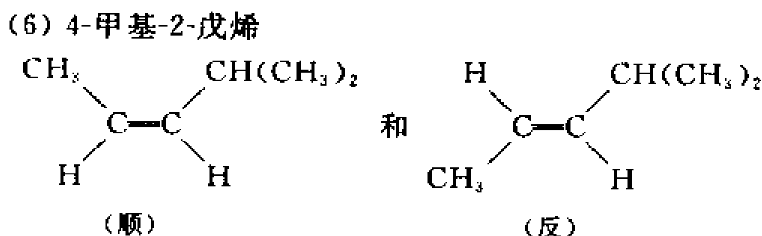
(4) 2-戊烯　　(5) 三甲基乙烯　　(6) 4-甲基-2-戊烯

【答】 (1)、(2)、(5)无顺反异构体。(3)、(4)、(6)有顺反异构体，各化合物的顺反异构体如下：

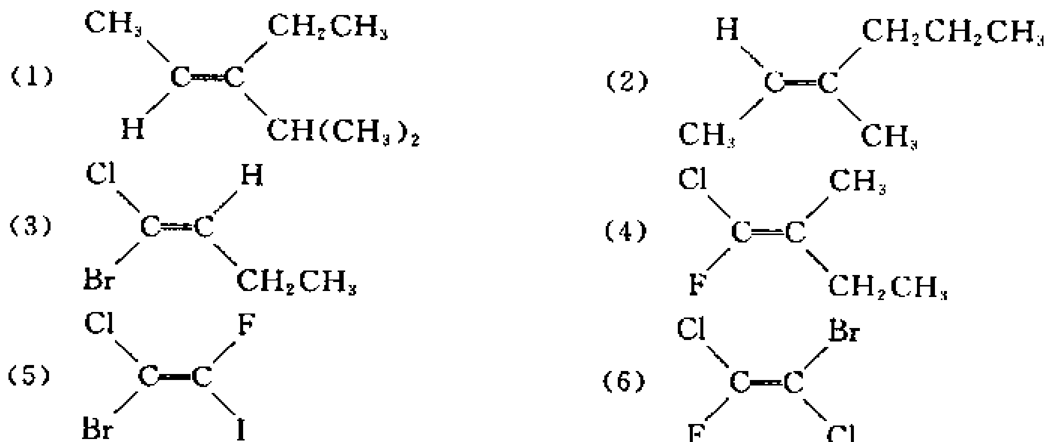
(3) 对称二氯乙烯　　(4) 2-戊烯



(6) 4-甲基-2-戊烯



3.5 用 Z、E 命名法命名下列化合物：



【答】

(1) (E)-4-甲基-3-乙基-2-戊烯　　(2) (E)-3-甲基-2-己烯

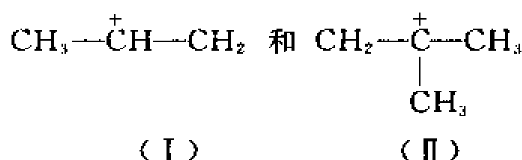
(3) (Z)-1-氯-1-溴-1-丁烯　　(4) (E)-2-甲基-1-氟-1-氯-1-丁烯

(5) (Z)-1-氟-2-氯-2-溴-1-碘乙烯　　(6) (Z)-1-氟-1,2-二氯-2-溴乙烯

3.6 比较 $CH_3—CH═CH_2$ 和 $CH_3—C(CH_3)═CH_2$ 的酸催化加水反应，哪一个化合物更容易反应？说明原因。

【答】 $CH_3—C(CH_3)═CH_2$ 的酸催化加水反应比 $CH_3—CH═CH_2$ 快。这可从反应生成的正

碳离子中间体的稳定性来解释。烯烃的酸催化加水反应是亲电加成反应，这两种烯烃在酸催化下生成的中间体分别为：



（Ⅰ）2 个甲基推电子作用比（Ⅱ）3 个甲基推电子作用显然弱一些，即（Ⅱ）正电荷分散程度大于（Ⅰ）而能量较低，较为稳定，即（Ⅱ）较容易生成。因此，$CH_3-C(CH_3)=CH_2$ 比 $CH_3-CH=CH_2$ 更容易发生酸催化加水反应。

3.7 下列烯烃都能与 HBr 发生加成反应。请按活性由大到小的顺序排列这些烯烃，并作简要的解释。

(1) $CH_3CH_2CH=CH_2$　　(2) $CH_3CH_2CH=CHCH_3$

(3) $CH_3-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_3$　　(4) $CH_2=CH_2$

【答】 烯烃发生加成反应的活性顺序为：



(3)>(2)>(1)>(4)

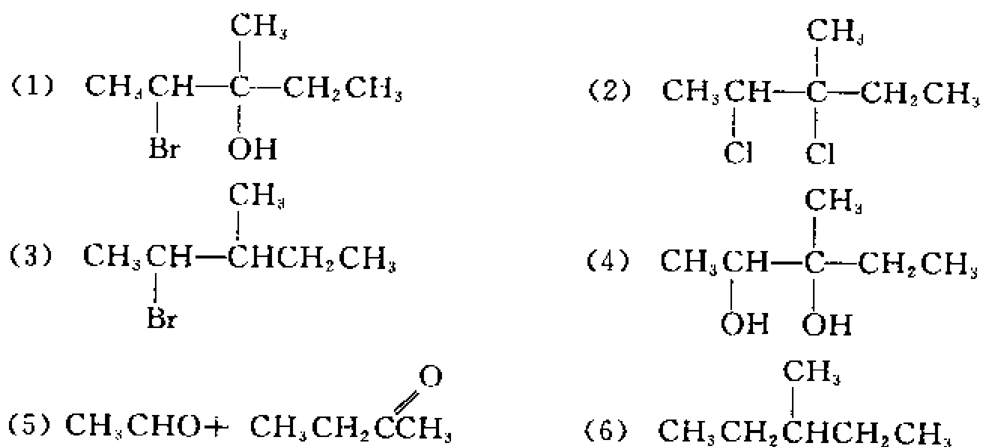
在亲电加成反应中，加成过程速率取决于亲电试剂（H^+）加成的第一步。在双键上所连取代基供电子能力越大，加成速率越快，所以有上述的排列顺序。尽管有空间阻碍，但因 H^+ 的体积小，因此空间阻碍的影响是不大的。

3.8 3-甲基-2-戊烯分别在下列条件下发生反应。写出各反应的主要产物。

(1) HOBr　　(2) Cl_2（低温）　　(3) HBr/过氧化物

(4) 稀、冷 $KMnO_4$　　(5) O_3，然后 H_2O/Zn　　(6) H_2/Pd

【答】



(5) $CH_3CHO + CH_3CH_2C(=O)CH_3$　　(6) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$

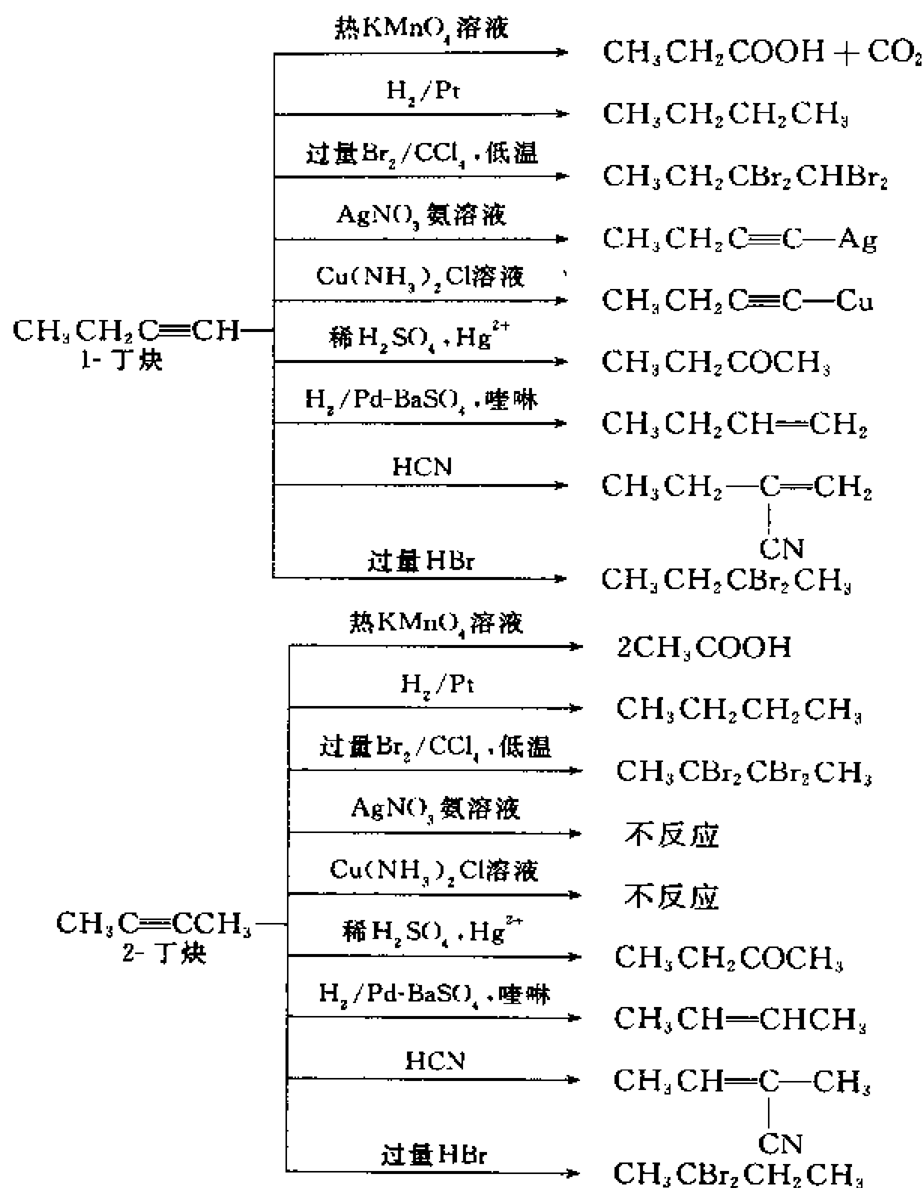
3.9 写出 1-丁炔和 2-丁炔分别与下列试剂作用的反应式。

(1) 热 $KMnO_4$ 溶液　　(2) H_2/Pt　　(3) 过量 Br_2/CCl_4，低温

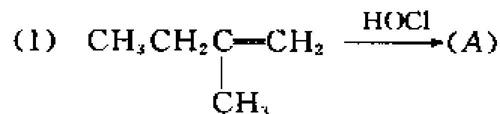
(4) $AgNO_3$ 氨溶液　　(5) $Cu(NH_3)_2Cl$ 溶液　　(6) 稀 H_2SO_4，Hg^{2+}

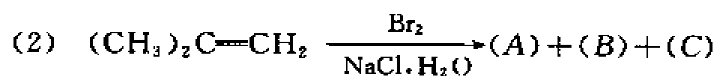
(7) $H_2/Pd\text{-}BaSO_4$，喹啉　　(8) HCN　　(9) 过量 HBr

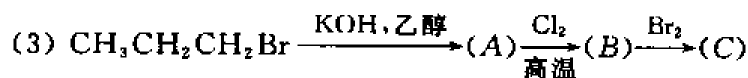
【答】

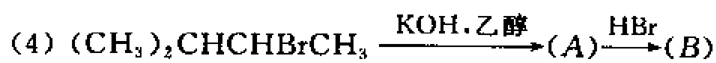


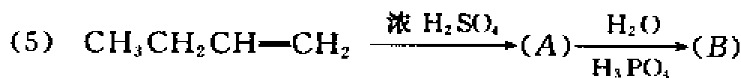
3.10 写出下列各反应的产物。



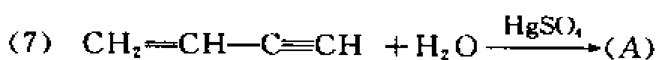


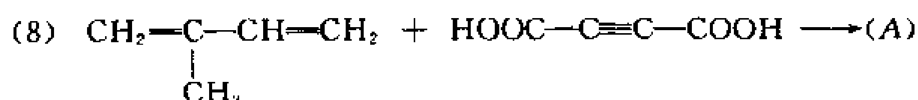




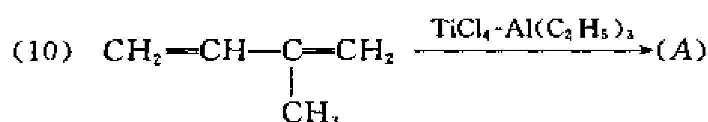




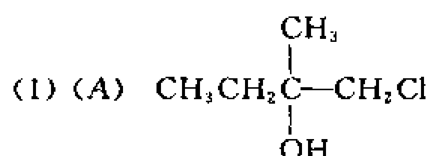


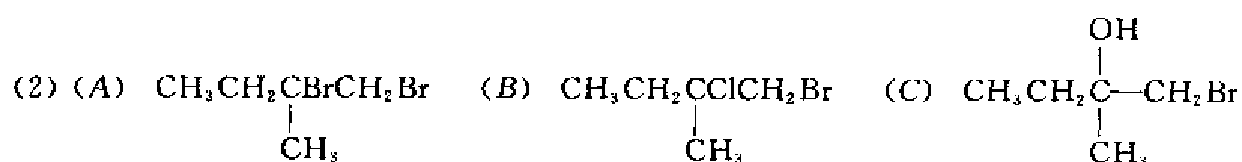


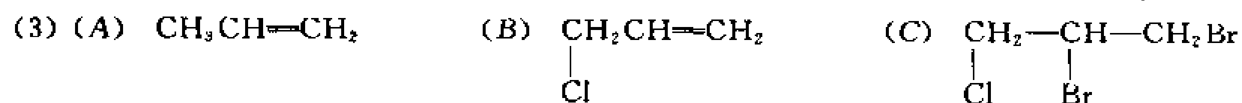


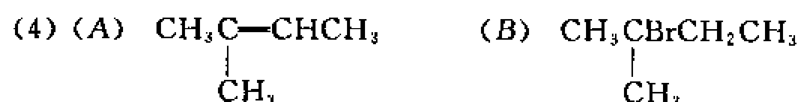


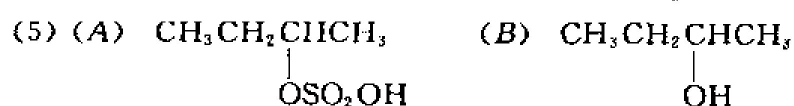
【答】



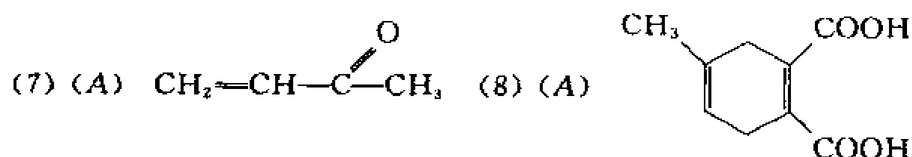


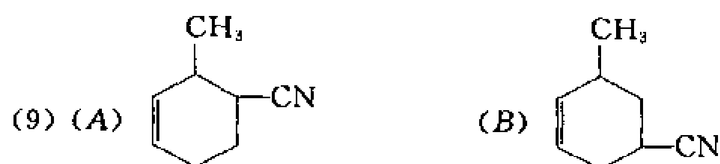


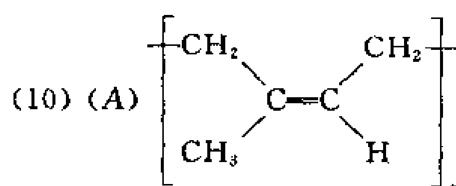












3.11 用简便的化学方法区别下列各组化合物：

(1) 乙烷、乙烯和乙炔；

(2) 丁烷、乙烯基乙炔和1,3-丁二烯；

(3) 1-戊炔、2-戊炔和1,3-戊二烯。

【答】 (1) 首先把三种气体分别通入硝酸银(或氯化亚铜)的氨溶液中，有白色(或红色)

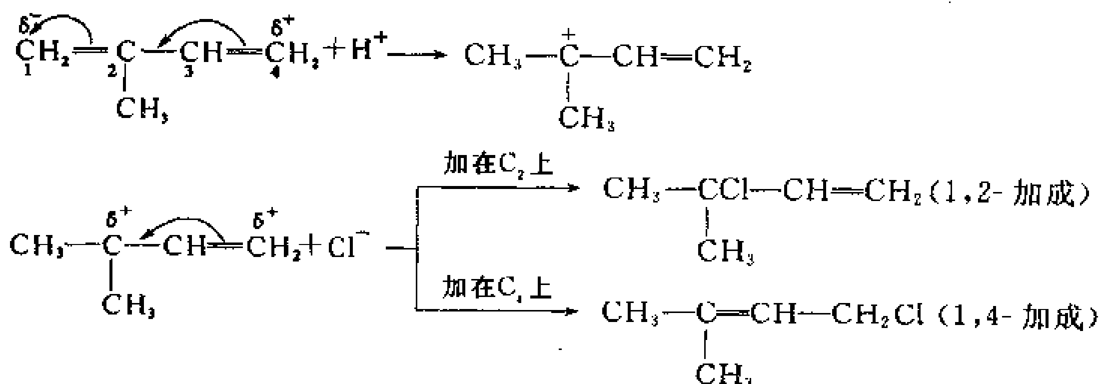
沉淀生成者为乙炔；再把不生成沉淀的两者分别通入高锰酸钾酸性溶液（或溴的四氯化碳稀溶液），发生褪色者为乙烯，不发生作用者为乙烷。

（2）首先用硝酸银（或氯化亚铜）的氨溶液试验，能够产生白色（或红色）沉淀者为乙烯基乙炔；再把余下的两者用高锰酸钾溶液（或溴的四氯化碳稀溶液）试验，发生褪色者为1，3-丁二烯，不作用者为丁烷。

（3）首先用硝酸银（或氯化亚铜）的氨溶液试验，能产生白色（或红色）沉淀者为1-戊炔；然后把不生成沉淀的两者分别用酸性高锰酸钾溶液试验，并适当加热，把放出的气体通入澄清的石灰水中，发生浑浊者为1，3-戊二烯，无此现象者为2-戊炔。或者把不生成沉淀者与顺丁烯二酸酐、苯一同加热，有固体析出者为1，3-戊二烯（发生双烯合成反应），无此反应者为2-戊炔。

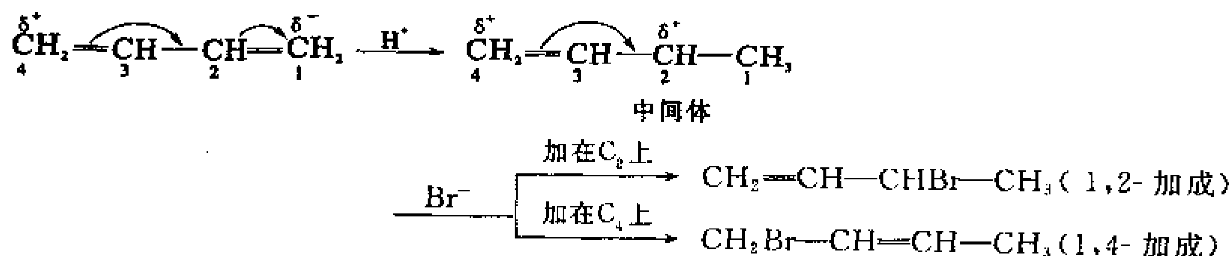
3.12　2-甲基-1，3-丁二烯与氯化氢加成时，只生成3-甲基-3-氯-1-丁烯和3-甲基-1-氯-2-丁烯，而没有2-甲基-3-氯-1-丁烯和2-甲基-1-氯-2-丁烯。试解释这一实验事实，并写出反应历程。

【答】 这是因为2-甲基-1，3-丁二烯具有共轭二烯烃的结构，不但可以进行1，2-加成，而且也可以进行1，4-加成。反应历程如下：



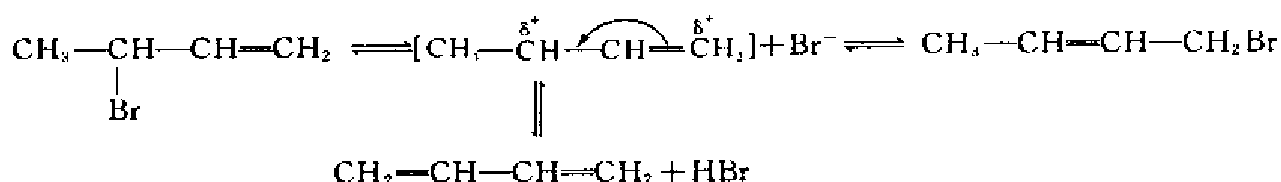
3.13　为什么1，3-丁二烯与HBr的加成，在低温（−80℃）时以1，2-加成产物为主；而在较高的温度（40℃）时却是1，4-加成产物占优势呢？

【答】 1，3-丁二烯与HBr的加成反应可以得到1，2-加成和1，4-加成两种产物。其亲电反应历程如下：



在低温时生成1，2-加成产物为主。这是因为第一步反应生成的正碳离子中间体与带负电子的溴离子反应生成1，2-加成产物的活化能，比生成1，4-加成产物的活化能低。由于活化能较低，在低温时1，2-加成产物的生成较快，所以它是反应的主要产物；在较高的温度（40℃）时，正碳离子有条件获得更多的能量，可以满足1，4-加成反应所需要的较高活化能，加之1，4-加成产物又较为稳定，所以容易生成1，4-加成产物。此外，在较高温度时，1，2-加成的逆反应速度也增加，已生成的1，2-加成产物也易逆转为正碳离子，这就有利于更多的1，4-加成产物

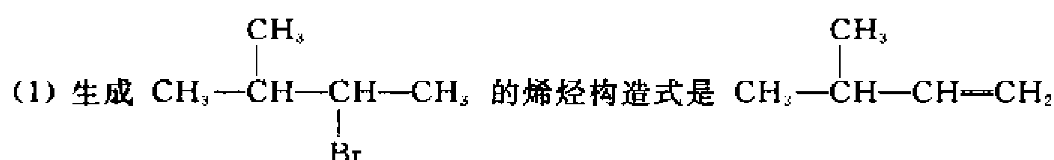
的生成。所以在达到动态平衡时，比较稳定的1,4-加成产物便占优势了。

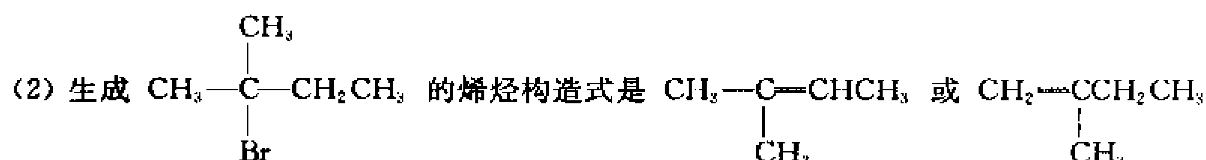


3.14 某两种烯烃与氢溴酸作用时，可生成下列溴代烷，它们可能具有怎样的构造呢？



【答】





3.15 从指定原料出发，选用必要的无机试剂合成下列各化合物。

(1) 异丙基乙烯──→三甲基乙烯；

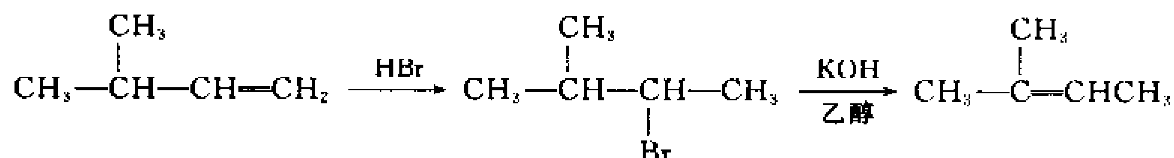
(2) 丙烯──→环氧氯丙烷（$CH_2—CHCH_2Cl$ 中 CH_2 与 CH 经 O 成环）；

(3) 1-氯丁烷($CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$)──→2-丁醇（$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$）；

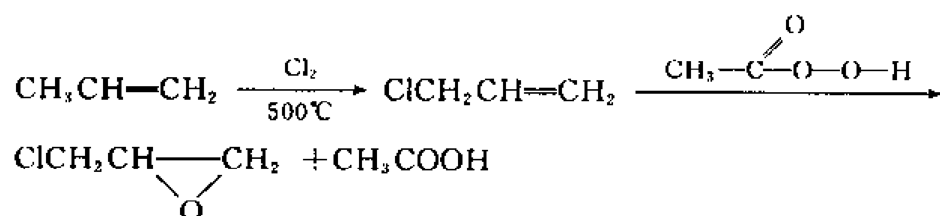
(4) 丙炔──→2-溴丙烷；1-氯丙烷；正己烷。

【答】

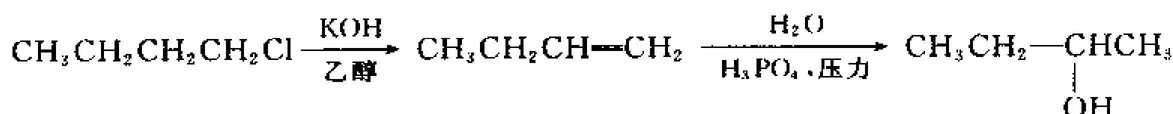
(1) 异丙基乙烯──→三甲基乙烯



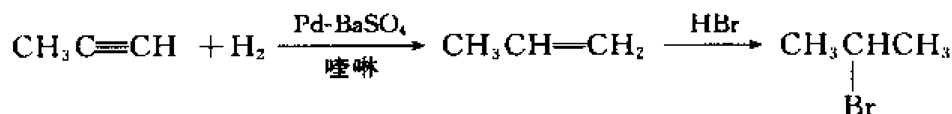
(2) 丙烯──→环氧氯丙烷

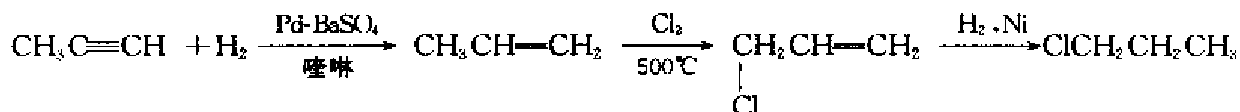


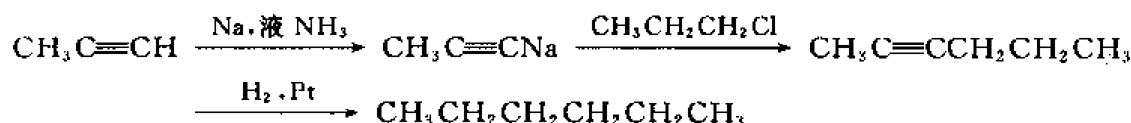
(3) 1-氯丁烷──→2-丁醇



(4) 丙炔──→2-溴丙烷;1-氯丙烷;正己烷

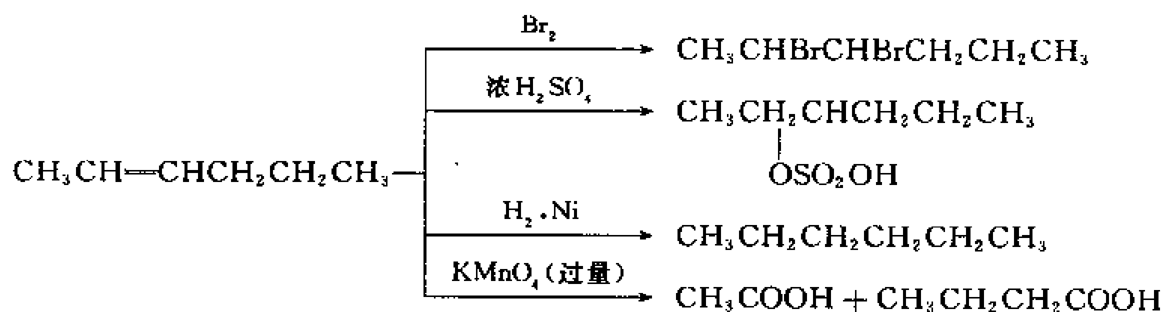






3.16 分子式为C_6H_{12}的化合物(*A*)能使溴水褪色,并溶于浓硫酸;(*A*)催化加氢生成正己烷;(*A*)用过量的高锰酸钾氧化生成两种不同的羧酸。试推出(*A*)的构造式,并写出各步反应式。

【答】 (*A*)的构造式为 $CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH_3$

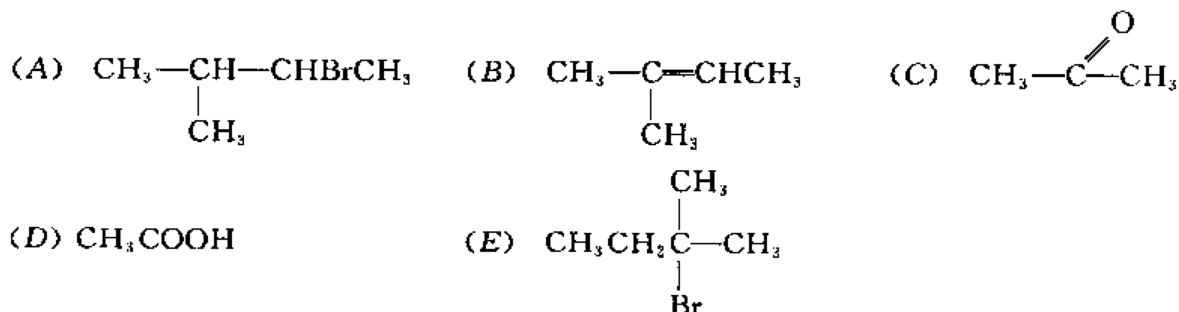


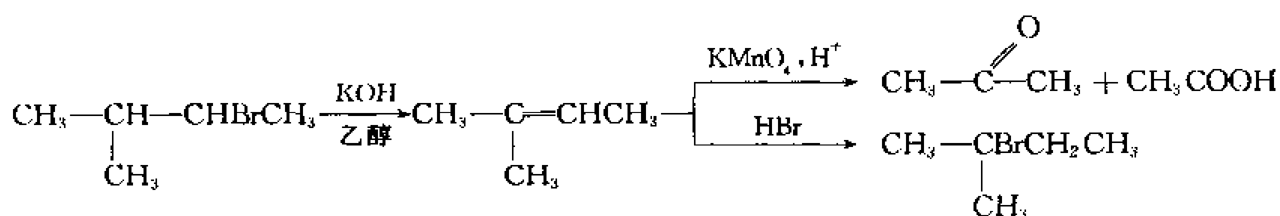
3.17 某化合物的分子式为C_5H_{10},能吸收1mol H_2,与$KMnO_4$的硫酸溶液作用只生成1种含4个碳原子的羧酸。但经臭氧化还原水解后可得到2mol不同的醛。试推测该化合物的可能的构造式。

【答】 该化合物的可能的构造式为 $CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$ 或 $CH_3CH(CH_3)CH{=}CH_2$ 。

3.18 卤代烃$C_5H_{11}Br$(*A*)与氢氧化钾的乙醇溶液作用生成分子式为C_5H_{10}的化合物(*B*);(*B*)用高锰酸钾的酸性水溶液氧化,可以得到一个酮(*C*)和一个羧酸(*D*);(*B*)与氢溴酸作用得到的产物是(*A*)的异构体(*E*)。试写出(*A*)、(*B*)、(*C*)、(*D*)和(*E*)的构造式及各步反应式。

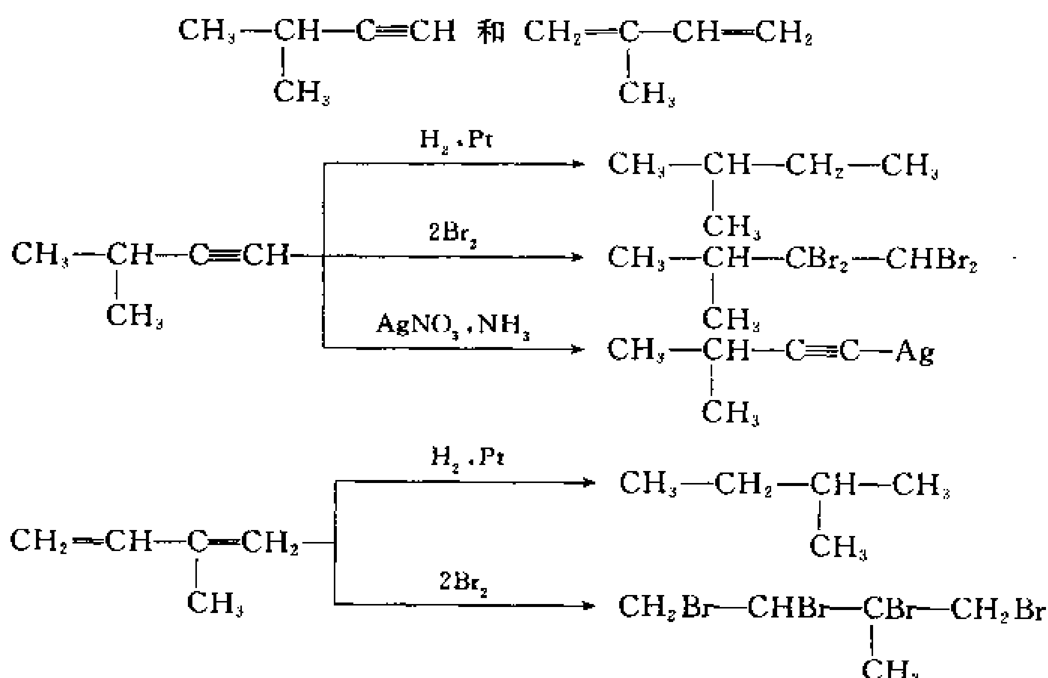
【答】 各化合物的构造式为:





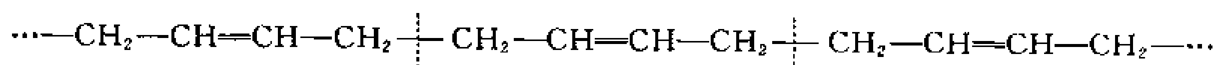
3.19 具有相同分子式 C_5H_8 的两种化合物，经氢化后都可以生成 2-甲基丁烷。它们都可以与 2mol Br_2 加成。但其中一种可以使硝酸银氨溶液产生白色沉淀，另一种则不能。试推测这 2 个异构体的构造式，并写出各步有关的反应式。

【答】 根据题意，这两个异构体的构造式为：



3.20 某高分子化合物 $\left[C_4H_6\right]_n$ 与臭氧作用，然后在锌粉的存在下进行水解可得到丁二醛 OHC—CH_2—CH_2—CHO 。根据这一实验事实，写出该高分子化合物 3 个链节的构造式。

【答】 此高分子化合物 3 个链节的构造式为：



3.21 有一组成为 C_6H_{10} 的化合物，能使溴水褪色，但不能与氯化亚铜的氨溶液作用。在汞盐和硫酸存在下能和水作用，得到 4-甲基-2-戊酮 $CH_3COCH_2—CH(CH_3)—CH_3$ 和 2-甲基-3-戊酮 $CH_3CH_2COCH(CH_3)—CH_3$ 的混合物。试推测该化合物的构造式。

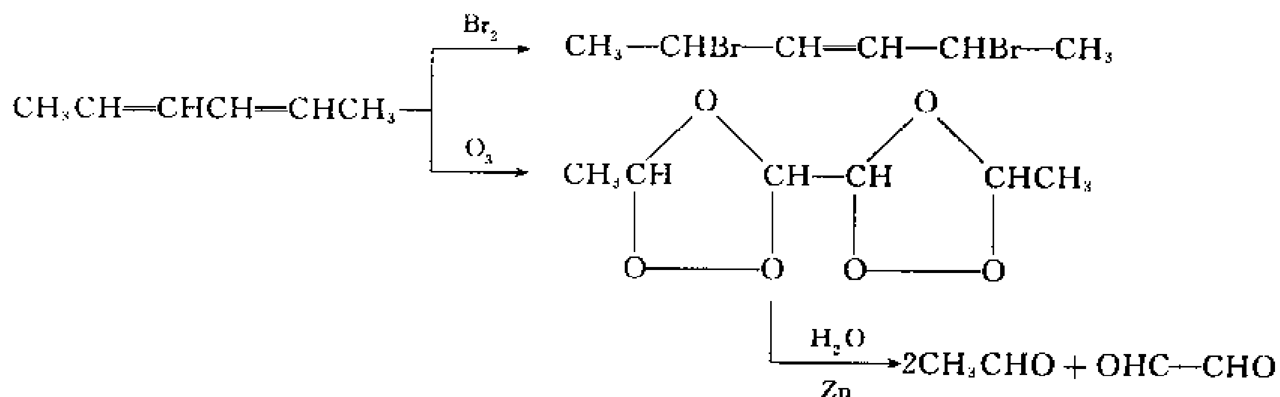
【答】 该化合物的构造式为 $CH_3—C≡C—CH(CH_3)—CH_3$

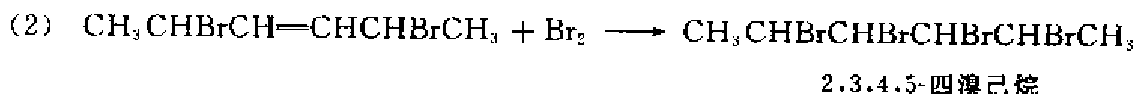
3.22 某二烯烃和 1mol Br_2 加成的结果生成 2,5-二溴-3-己烯；该二烯烃经臭氧分解生成 2mol 乙醛 CH_3CHO 和 1mol 乙二醛 OHC—CHO 。据此，请解答下列问题：

(1) 推出该二烯烃的构造式，写出有关反应式。

(2) 把上述的二溴加成物再加 1mol Br_2，得到的产物是什么？

【答】 (1) 该二烯烃构造式为 $CH_3—CH═CH—CH═CH—CH_3$





2.3 脂环烃

2.3.1 基本内容和重点要求

(1) 环烷烃的结构及其稳定性；

(2) 环己烷及其衍生物的构象；

(3) 脂环烃的化学性质。

重点要求掌握环己烷及其衍生物的构象；小环的开环规律。

2.3.2 脂环烃的化学性质图解

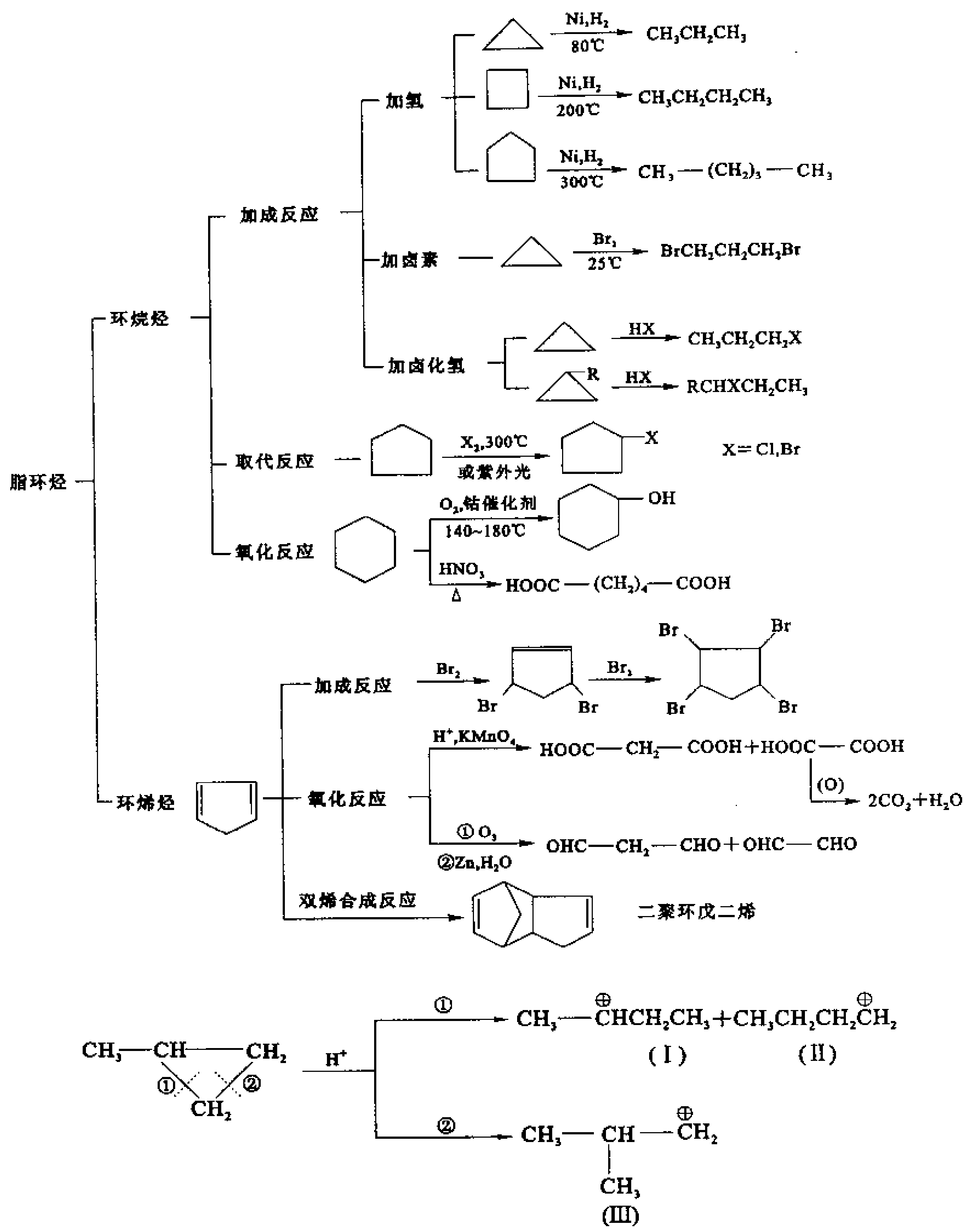
(参见下页图解)

2.3.3 解题示例

【例 2.3.1】 甲基环丙烷与卤化氢加成时，为什么能符合烯烃的不对称加成规律？

$$CH_3\text{—}\triangledown + HX \longrightarrow CH_3\underset{\underset{X}{|}}{C}HCH_2CH_3$$

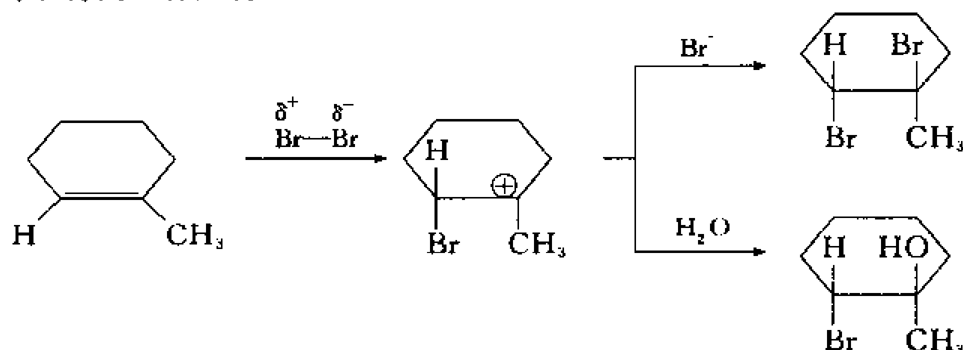
【答】 甲基环丙烷与卤化氢进行加成反应时，环的破裂发生在连接氢原子最多和最少的两个碳原子之间，这是由于生成的活性中间体的相对稳定性决定的。



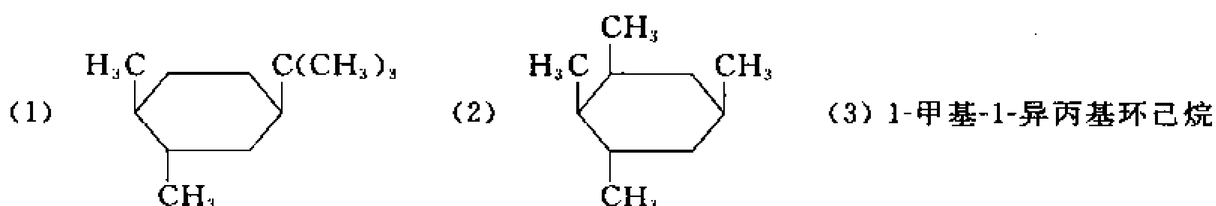
活性中间体(Ⅰ)是仲碳正离子,其稳定性比伯碳正离子(Ⅱ)、(Ⅲ)高,所以通过(Ⅰ)的途径进行反应,与烯烃的不对称加成规律相符合。

【例 2.3.2】 1-甲基环己烯与溴的水溶液反应，可以得到几种产物（不考虑对映异构）？

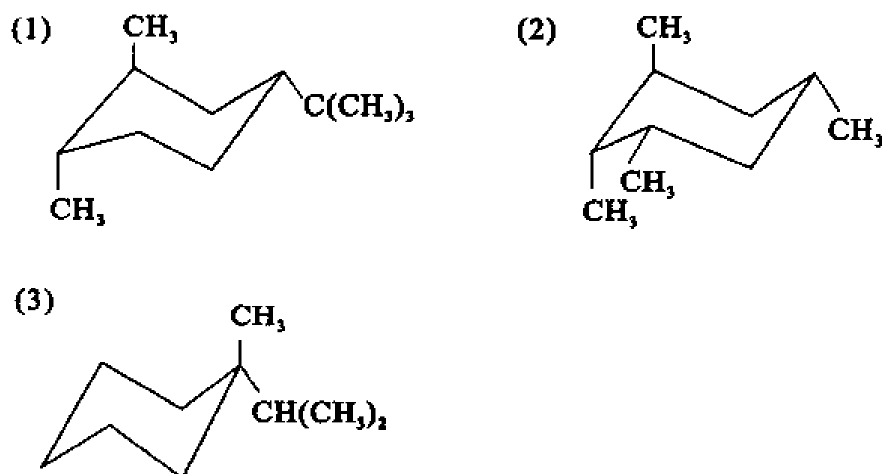
【答】 可以得到 2 种产物：



【例 2.3.3】 写出下列化合物最稳定的构象式：



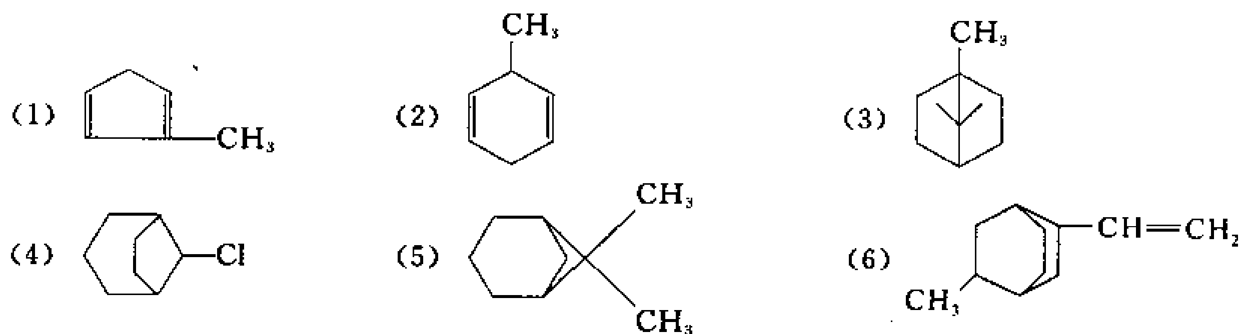
【答】

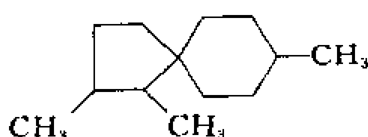


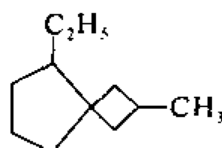
2.3.4 习题及参考答案

4. 脂 环 烃

4.1 命名下列化合物：



(7) 

(8) 

【答】

(1) 2-甲基-1,3-环戊二烯

(2) 3-甲基-1,4-环己二烯

(3) 1,7,7-三甲基二环[2·2·1]庚烷

(4) 8-氯二环[3·2·1]辛烷

(5)6,6-二甲基二环[3·1·1]庚烷

(6) 2-甲基-5-乙烯基二环[2·2·2]辛烷

(7) 1,2,8-三甲基螺[4·5]癸烷

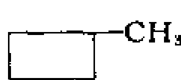
(8) 2-甲基-5-乙基螺[3·4]辛烷

4.2 写出分子式为 C_5H_{10} 的单环脂环烃的构造异构体,并命名。

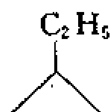
【答】 C_5H_{10} 的单环脂环烃有 5 个构造异构体:



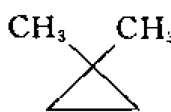
环戊烷



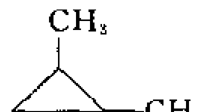
甲基环丁烷



乙基环丙烷



1,1-二甲基环丙烷



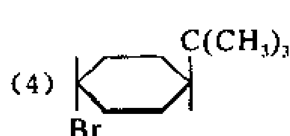
1,2-二甲基环丙烷

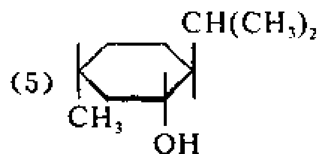
4.3 试写出下列化合物最稳定的构象式:

(1) 异丙基环己烷

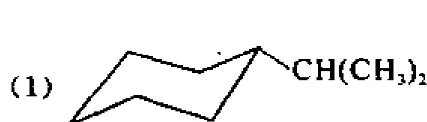
(2) 顺-1-甲基-2-异丙基环丙烷

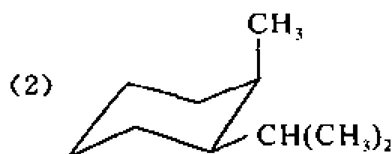
(3) 反-1-乙基-3-叔丁基环己烷

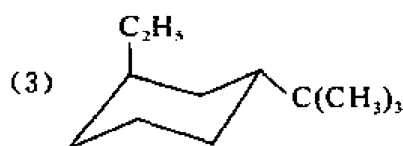
(4) 

(5) 

【答】

(1) 

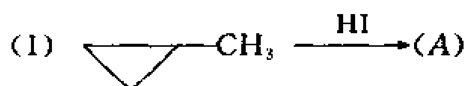
(2) 

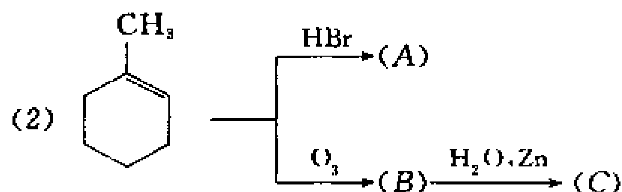
(3) 

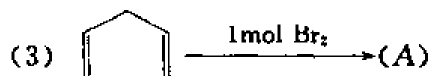
(4) 

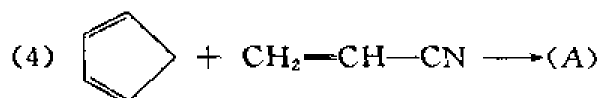
(5) 

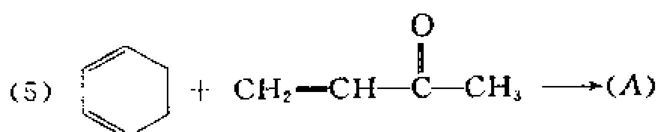
4.4 写出下列各反应的产物:

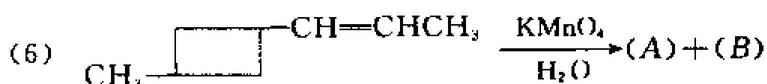
(1) 

(2) 

(3) 

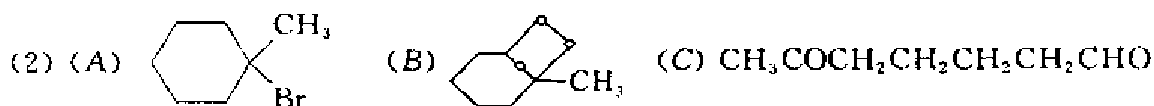
(4) 

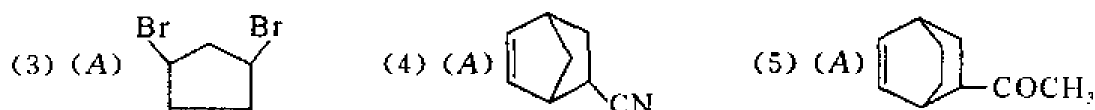


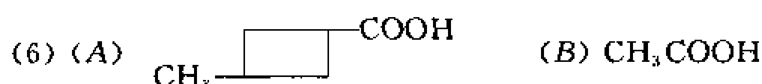


【答】









4.5 用简便的化学方法区别下列各组化合物：

(1) 丙烷、丙烯和环丙烷；

(2) 2-戊烯、1,2-二甲基环丙烷和环戊烷；

(3) 环己烷、环己烯和 1-己炔；

(4) 3-甲基-1-戊炔、1,3-环己二烯和 1,4-环己二烯。

【答】

(1) 把 3 种气体分别通入溴的四氯化碳稀溶液中，不褪色者为丙烷；然后把褪色的两者分别用高锰酸钾溶液试验，发生褪色者为丙烯，不发生作用者为环丙烷。

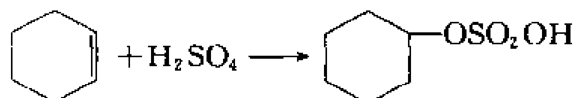
(2) 首先用溴的四氯化碳稀溶液试验，不褪色者为环戊烷；然后把褪色的两者再用高锰酸钾溶液试验，褪色者为 2-戊烯，不发生作用者为 1,2-二甲基环丙烷。

(3) 首先用溴的四氯化碳稀溶液（或高锰酸钾溶液）试验，不褪色者为环己烷；再把褪色的两者用硝酸银（或氯化亚铜）氨溶液检验，能够产生白色（或红色）沉淀者为 1-己炔，不发生作用者为环己烯。

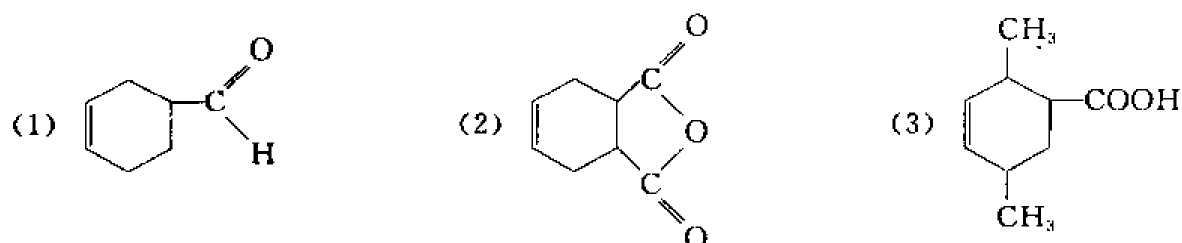
(4) 把三者分别加入硝酸银（或氯化亚铜）的氨溶液，产生白色（或红色）沉淀者为 3-甲基-1-戊炔；然后再把不作用的两者加入顺丁烯二酸酐、苯一同加热，有固体析出者为 1,3-环己二烯，无此反应者为 1,4-环己二烯。

4.6 提出一个方法来提纯含有少量环己烯的环己烷，并写出反应式。

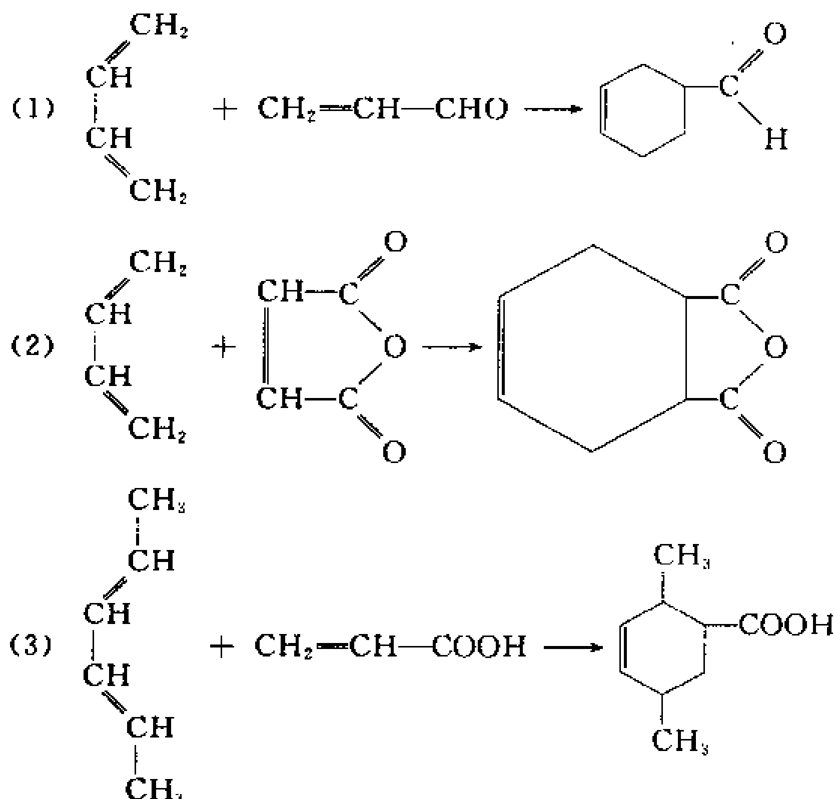
【答】 加入适量的浓硫酸，振摇后静置分层，少量的环己烯则溶于浓硫酸，分去下面的酸层便把环己烯除去；然后用水洗涤环己烷中残留的酸。其反应式如下：



4.7 选用合适的原料，应用双烯合成反应，制备下列环己烷衍生物：



【答】

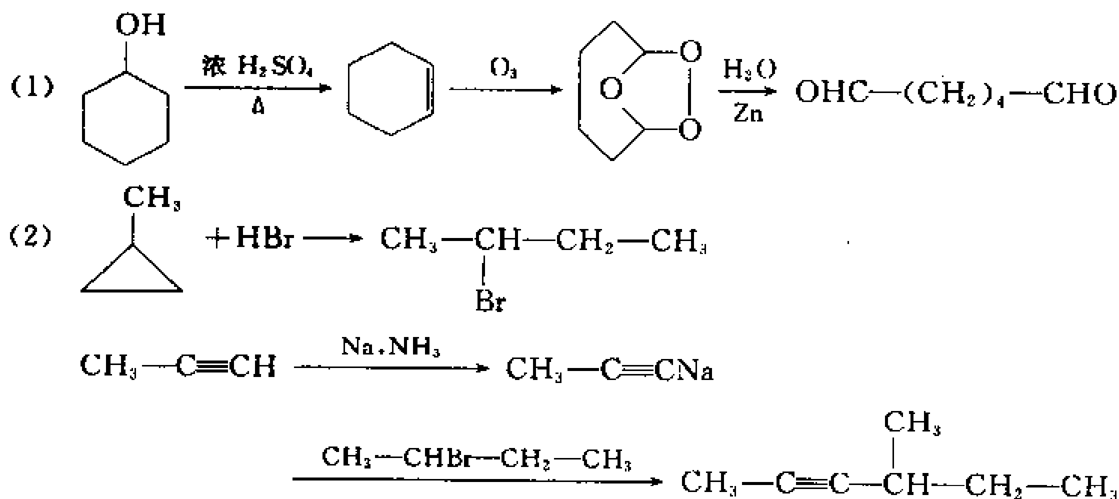


4.8 用指定原料和其他无机试剂合成下列化合物：

(1) 由环己醇合成己二醛 $OHC—(CH_2)_4—CHO$。

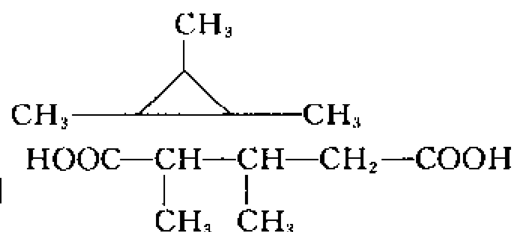
(2) 由甲基环丙烷、丙炔合成 4-甲基-2-己炔。

【答】

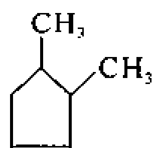


4.9 有一组成为 C_6H_{12} 的化合物，对其测试结果如下：(1) 在室温时不能使 $KMnO_4$ 水溶液褪色；(2) 与 HI 作用得到 $C_6H_{13}I$；(3) 氢化得到产物仅为 3-甲基戊烷。试写出该化合物的构造式。

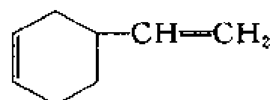
【答】 该化合物为 1,2,3-三甲基环丙烷

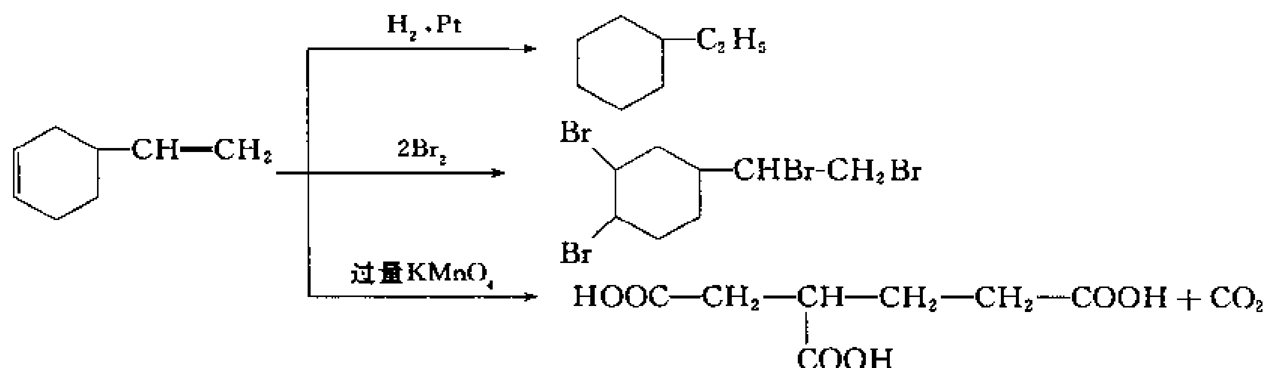


4.10 某烃的组成为 C_7H_{12}，氧化后得到 $HOOC—\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}—\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—COOH$，试写出该烃的构造式。

【答】 该烃的构造式为  (3,4-二甲基-1-环戊烯)。

4.11 1,3-丁二烯聚合时，除生成高分子聚合物外，还得到一种二聚体。该二聚体能发生下列反应：(1) 催化加氢后生成乙基环己烷；(2) 和溴作用可加 4 个溴原子；(3) 用过量的 $KMnO_4$ 氧化，能生成 $HOOC—CH_2—\underset{COOH}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_2—COOH$ 。据以上实验事实，推出该二聚体的构造式，并写出各步反应式。

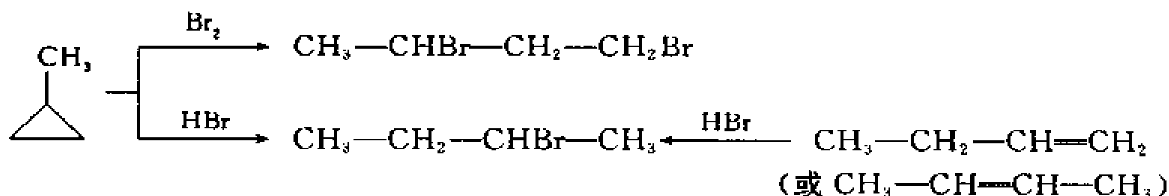
【答】 此二聚体的构造式为  (4-乙烯基-1-环己烯)。



4.12 化合物(A)的分子式为 C_4H_8，能使溴水褪色，但不能使稀的 $KMnO_4$ 溶液褪色。1mol(A)与 1mol HBr 作用生成(B)。(B)也可以从(A)的同分异构体(C)与 HBr 作用得到。化合物(C)的分子式也是 C_4H_8，能使溴水褪色，也能使稀的 $KMnO_4$ 溶液褪色。试推测(A)、(B)、(C)的构造式，并写出各步反应式。

【答】 (A) CH_3-环丙烷 　　(B) $CH_3CHBrCH_2CH_3$

(C) $CH_3CH_2CH═CH_2$ 或 $CH_3CH═CHCH_3$



2.4 芳 烃

2.4.1 基本内容和重点要求

(1) 苯和萘的结构、化学性质；

(2) 芳环上亲电取代反应的基本类型及反应机理；

(3) 芳环上亲电取代反应的定位规律及应用；

(4) 休克尔(Hückel)规则。

重点要求掌握芳烃的化学性质，尤其是亲电取代反应；定位规则及其在有机合成上的应用。

2.4.2 芳烃的化学性质图解

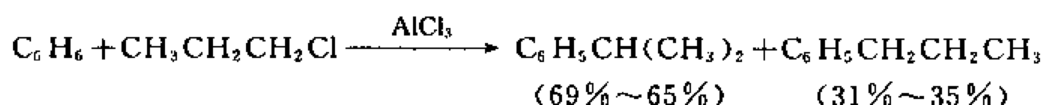
(参见下页图解)

2.4.3 解题示例

【例 2.4.1】 傅德列尔-克拉芙茨(Friedel-Crafts)反应有哪些限制？

【答】

(1) 在烷基化时有发生重排的可能性。因在反应进行时烷基化试剂 RX 先形成 R^+，后者可发生碳正离子重排，从而产生异构产物。例如：



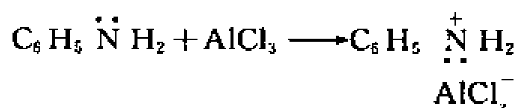
$$C_6H_6 + CH_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} \underset{(69\%\sim65\%)}{C_6H_5CH(CH_3)_2} + \underset{(31\%\sim35\%)}{C_6H_5CH_2CH_2CH_3}$$

(2) 不能用 ArX 代替 RX。因为连接在芳环上的卤素的反应活泼性不够强。

(3) 烷基化时有发生多取代的可能性。由于生成的产物是烷基苯，苯环活性提高，可以进一步生成多取代产物。

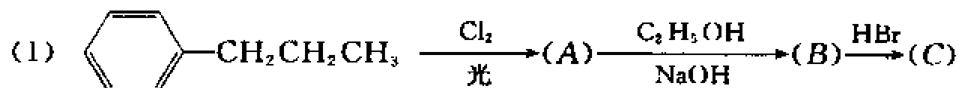
(4) 苯环上带有强吸电子基的芳香族化合物，例如 $C_6H_5—NO_2$ 不能进行傅氏反应；同理，酰基化反应停留在一元取代物阶段。

(5) 苯环上含有 $—NH_2$ 、$—NHR$ 或 $—NR_2$ 基团的芳香族化合物通常不起反应，部分原因可能是由于碱性的氮和作为催化剂的路易斯(Lewis)酸结合，使之无法发挥催化作用。而且所生成的基团使苯环变得不活泼。例如：

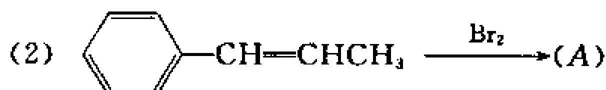


$$C_6H_5\ddot{N}H_2 + AlCl_3 \longrightarrow C_6H_5\overset{+}{N}H_2—\overset{-}{A}lCl_3$$

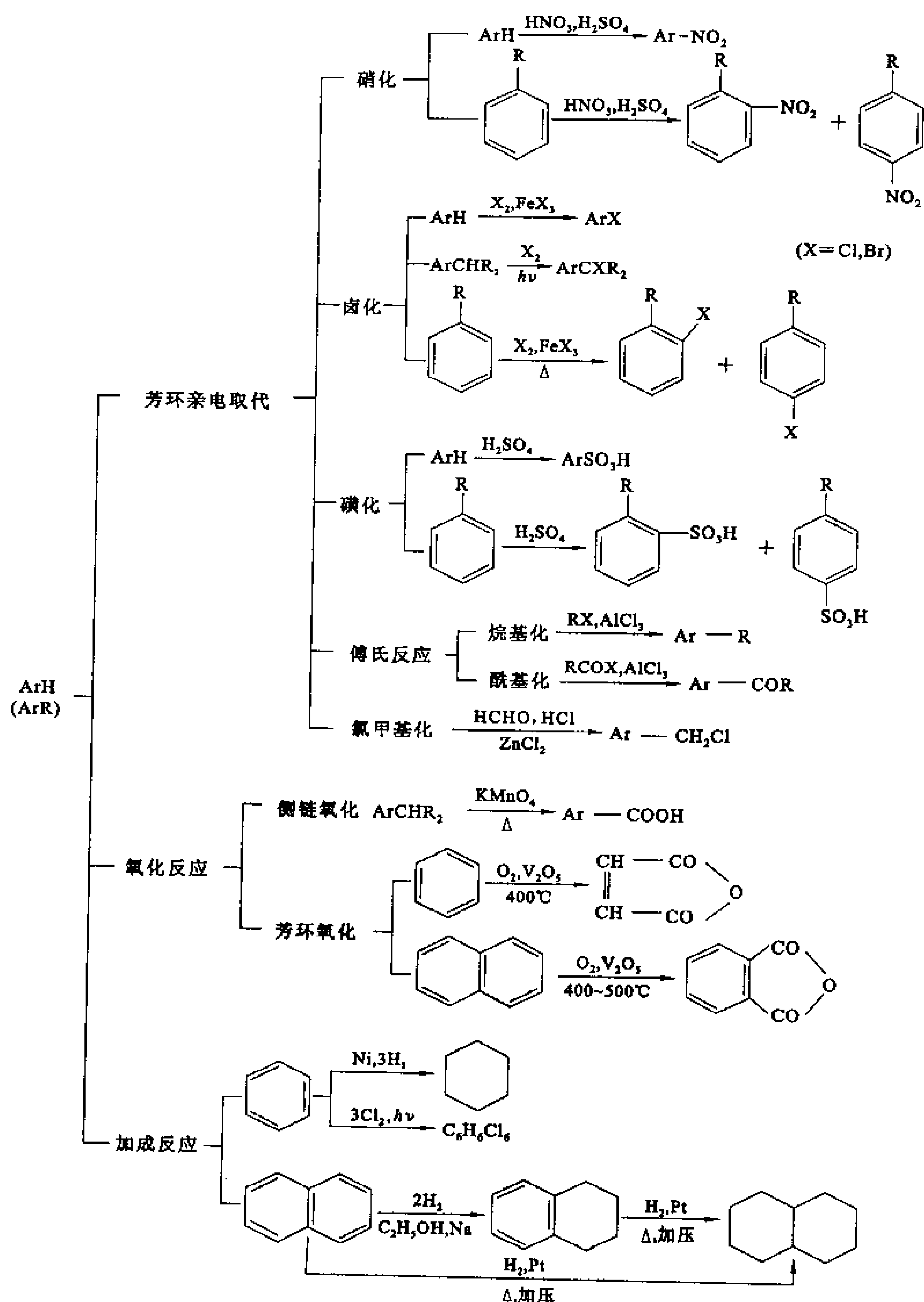
【例 2.4.2】 完成下列反应式，写出主要产物。

(1) 

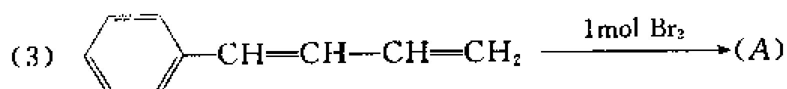
$$C_6H_5—CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[光]{Cl_2} (A) \xrightarrow[NaOH]{C_2H_5OH} (B) \xrightarrow{HBr} (C)$$

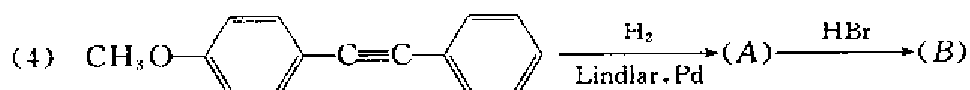
(2) 

$$C_6H_5—CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{Br_2} (A)$$

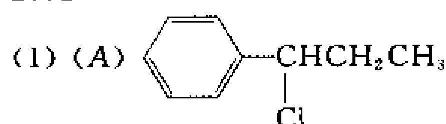


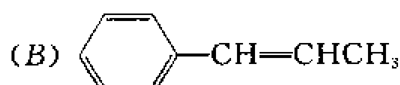
ArH
(ArR)
芳环亲电取代
硝化
ArH
HNO3,H2SO4
Ar-NO2
R
NO2
+
(X=Cl,Br)
卤化
ArCHR2
X2
hν
ArCXR2
ArX
X2,FeX3
Δ
X
磺化
H2SO4
ArSO3H
SO3H
傅氏反应
烷基化
RX,AlCl3
Ar — R
酰基化
RCOX,AlCl3
Ar — COR
氯甲基化
HCHO,HCl
ZnCl2
Ar — CH2Cl
氧化反应
侧链氧化
KMnO4
Ar — COOH
芳环氧化
O2,V2O5
400℃
CH — CO
O
400~500℃
CO
加成反应
Ni,3H2
3Cl2,hν
C6H6Cl6
2H2
C2H5OH,Na
H2,Pt
Δ,加压

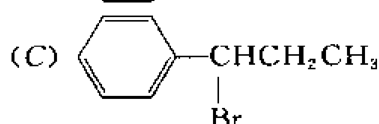
(3) 

(4) 

【答】

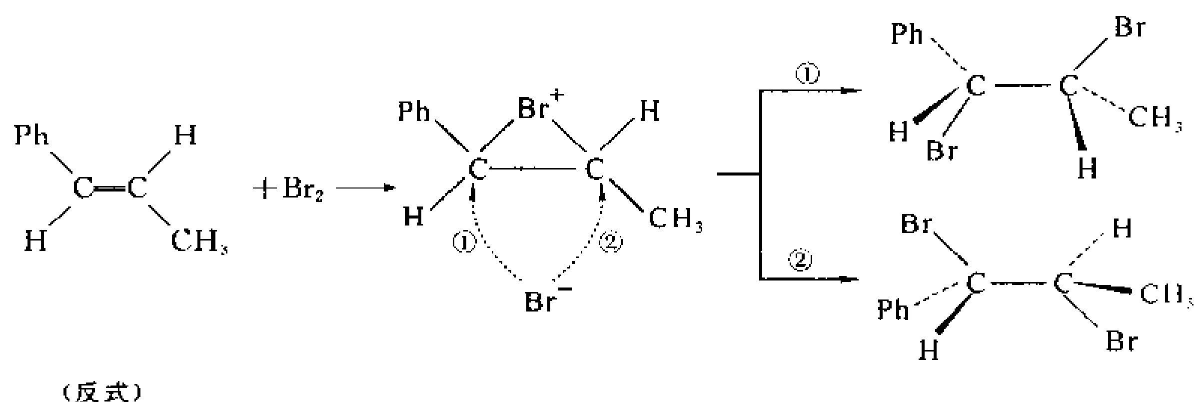
(1) (*A*) 

(*B*) 

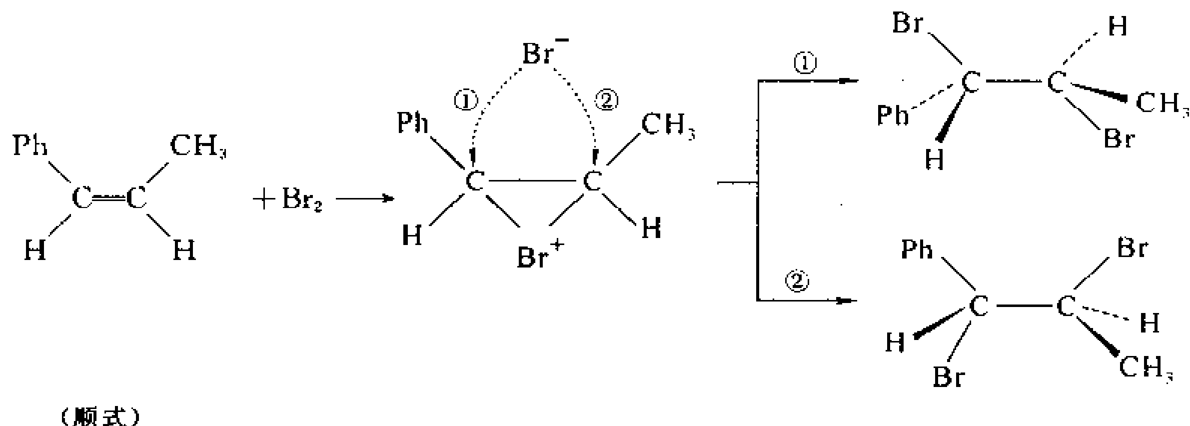
(*C*) 

生成(*C*)产物的反应是经过更稳定的 $C_6H_5—\overset{\oplus}{C}HCH_2CH_3$ 中间体。

(2) 反应物有顺反异构体，加溴时形成不同构型的溴鎓离子中间体，Br^- 再从反面进攻溴鎓离子而得到不同构型的加成产物。

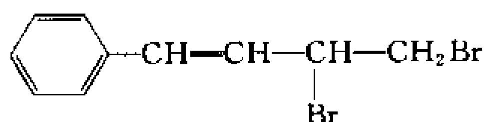


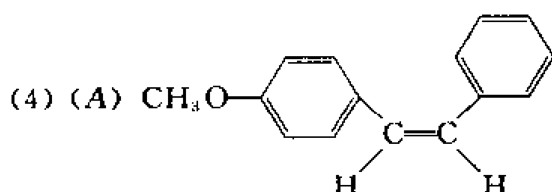
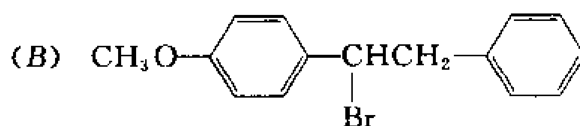
(反式)

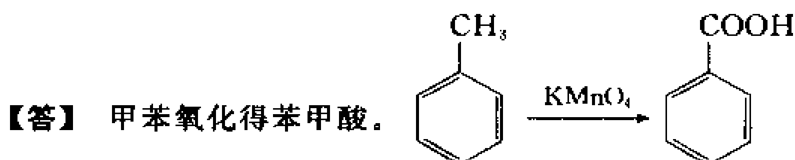


(顺式)

(3) (*A*)主要产物苯环与碳碳双键共轭的烯烃。



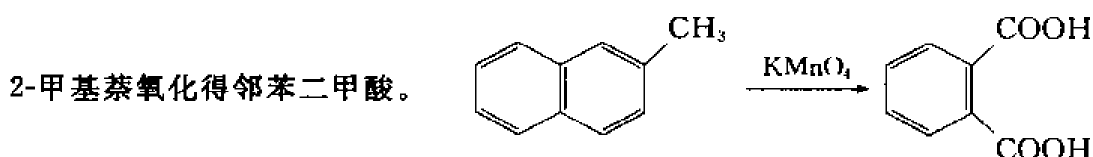
(4) (A)  (B) 

反应是经过更稳定的碳正离子中间体  而完成。

【例 2.4.3】 用 $KMnO_4$ 分别氧化甲苯和 2-甲基萘，其结果有何不同?

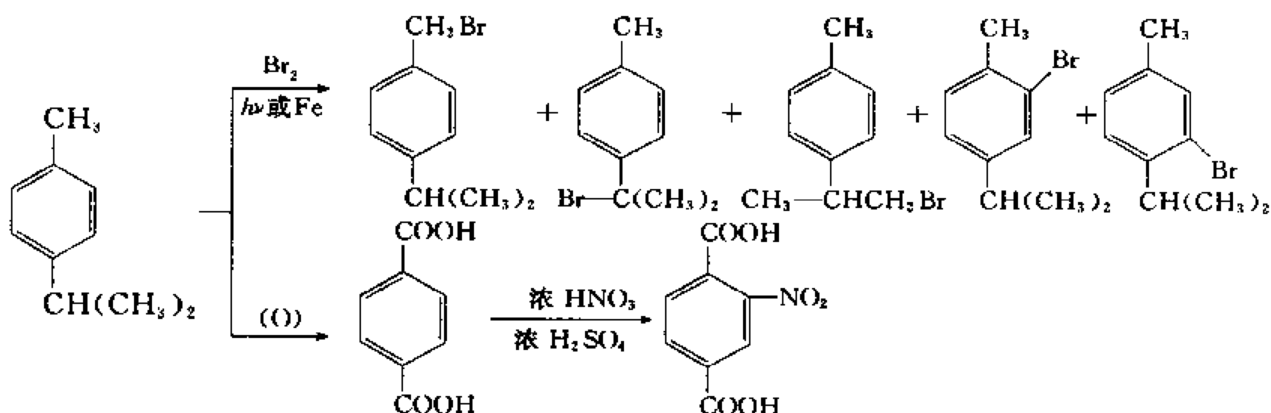
【答】 甲苯氧化得苯甲酸。

2-甲基萘氧化得邻苯二甲酸。



【例 2.4.4】 某芳烃分子式为 $C_{10}H_{14}$，有 5 个可能的一溴取代物 $C_{10}H_{13}Br$。该芳烃经剧烈氧化后生成一个酸性物质 $C_8H_6O_4$，后者只能有一种一元硝化产物 $C_8H_5O_4NO_2$。试确定该芳烃的构造式，并写出有关的反应式。

【答】

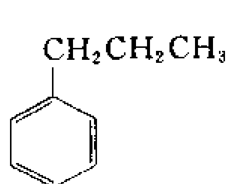


2.4.4 习题及参考答案

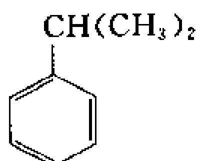
5. 芳 烃

5.1 写出分子式为 C_9H_{12} 的单环芳烃的所有同分异构体，并命名。

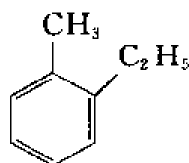
【答】 分子式为 C_9H_{12} 的单环芳烃共有 8 种同分异构体。其中 2 种丙苯；3 种甲乙苯；3 种三甲苯。



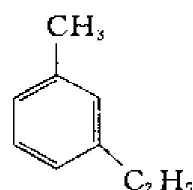
丙苯



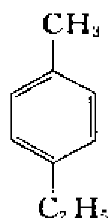
异丙苯



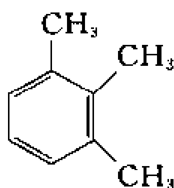
邻乙甲苯
（2-乙基甲苯）



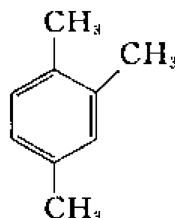
间乙甲苯
（3-乙基甲苯）



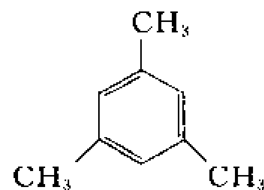
对乙甲苯
（4-乙基甲苯）



连三甲苯
（1,2,3-三甲苯）

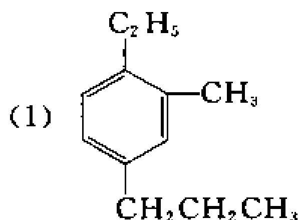


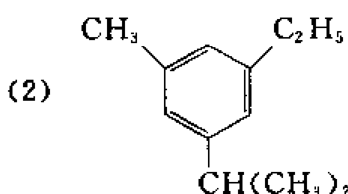
偏三甲苯
（1,2,4-三甲苯）

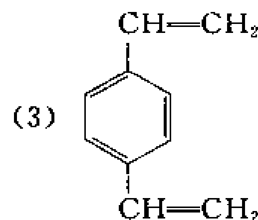


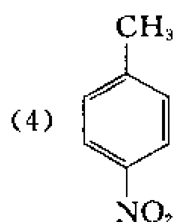
均三甲苯
（1,3,5-三甲苯）

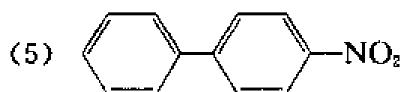
5.2 命名下列各化合物：

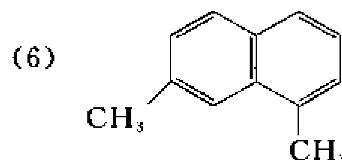
(1) 

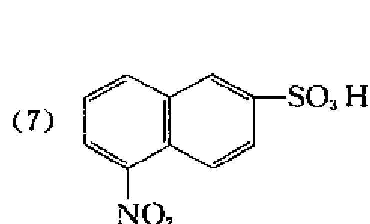
(2) 

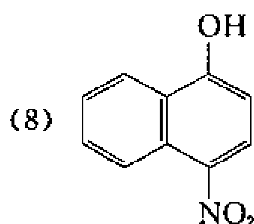
(3) 

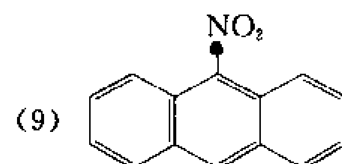
(4) 

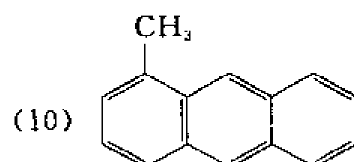
(5) 

(6) 

(7) 

(8) 

(9) 

(10) 

【答】

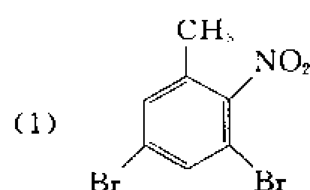
(1) 2-乙基-5-丙基甲苯　(2) 3-乙基-5-异丙基甲苯　(3)对二乙烯苯
(4) 对硝基甲苯　(5) 对硝基联苯　(6) 1,7-二甲基萘
(7) 5-硝基-2-萘磺酸　(8) 4-硝基-1-萘酚　(9) 9-硝基蒽
(10) 1-甲基蒽

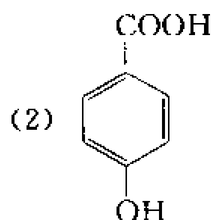
5.3 写出下列化合物的构造式：

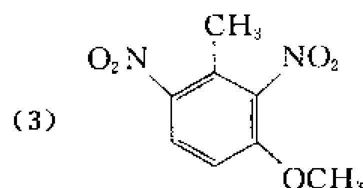
(1) 2-硝基-3,5-二溴甲苯　　(2) 对羟基苯甲酸　　(3) 2,6-二硝基-3-甲氧基甲苯

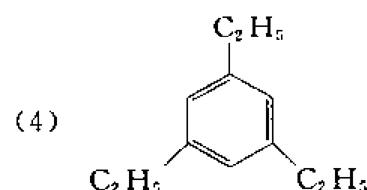
(4) 1,3,5-三乙苯　　(5) 对甲苯磺酸　　(6) 间溴苯酚

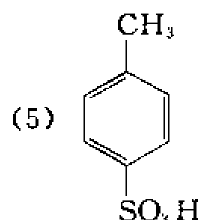
【答】

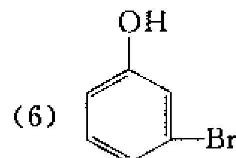
(1) 

(2) 

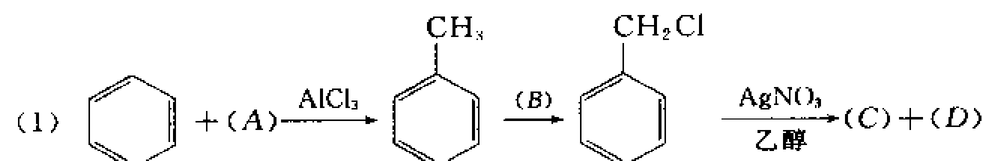
(3) 

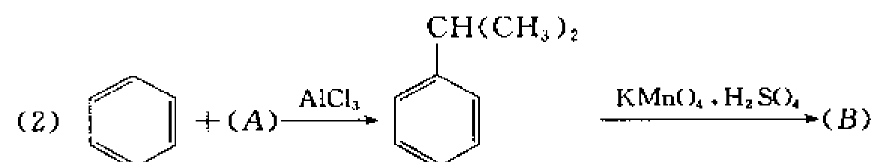
(4) 

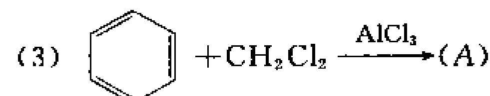
(5) 

(6) 

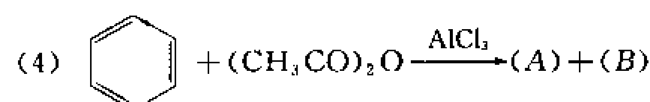
5.4　完成下列各反应式：

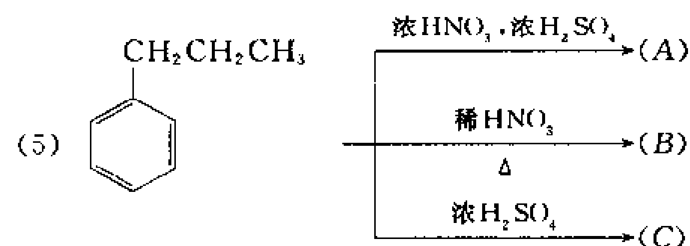
(1) 

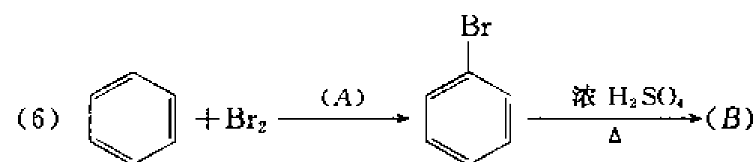
(2) 

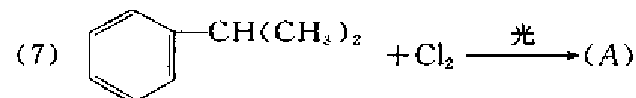
(3) 

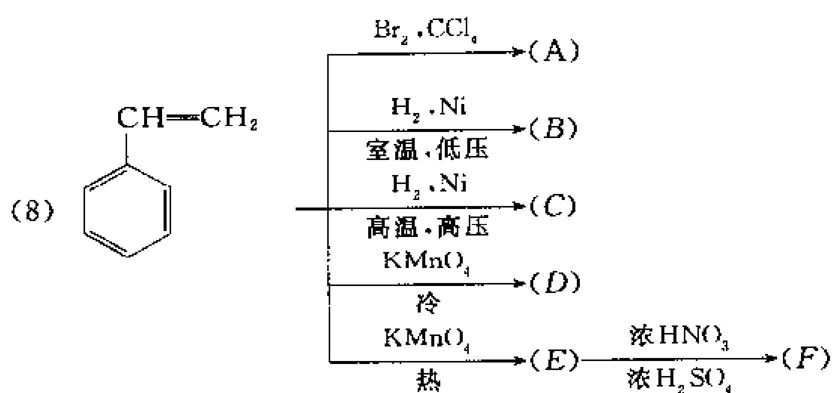
（过量）

(4) 

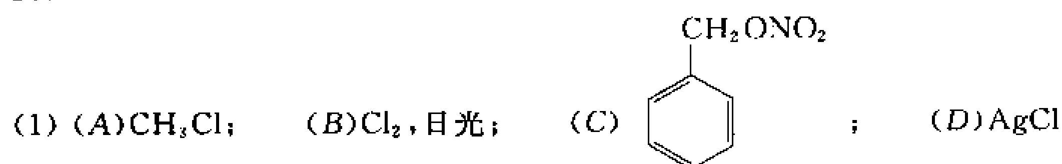
(5) 

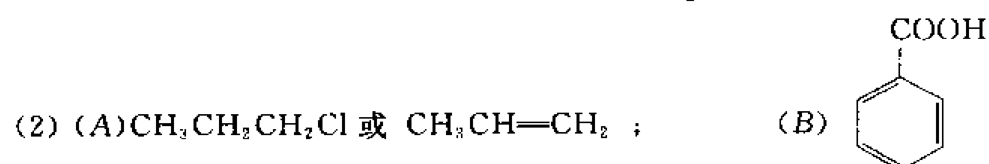
(6) 

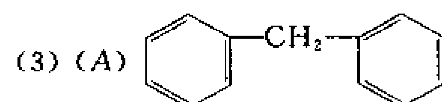
(7) 

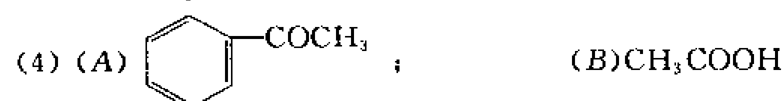
(8) 

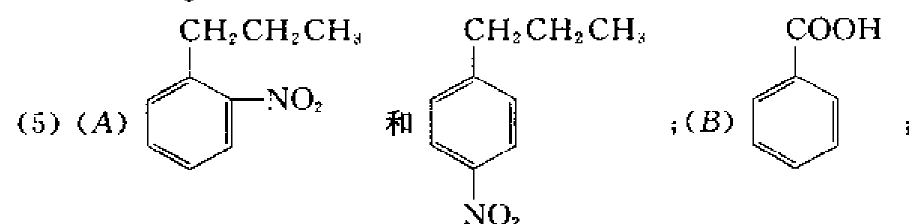
【答】

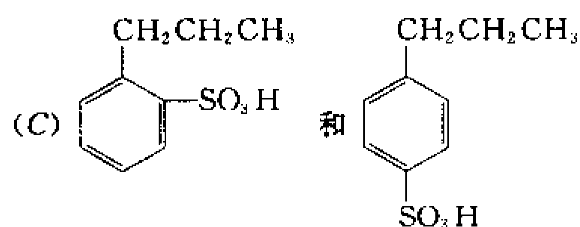
(1) (*A*)CH_3Cl; (*B*)Cl_2,日光; (*C*)  ; (*D*)AgCl

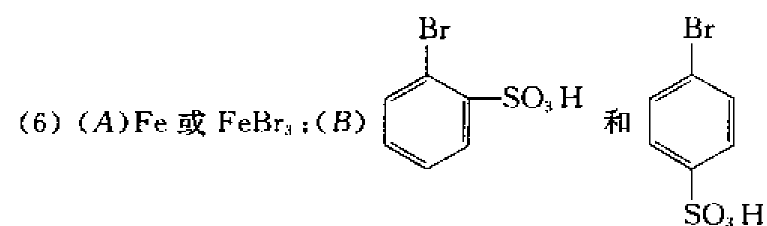
(2) (*A*)$CH_3CH_2CH_2Cl$ 或 $CH_3CH═CH_2$; (*B*) 

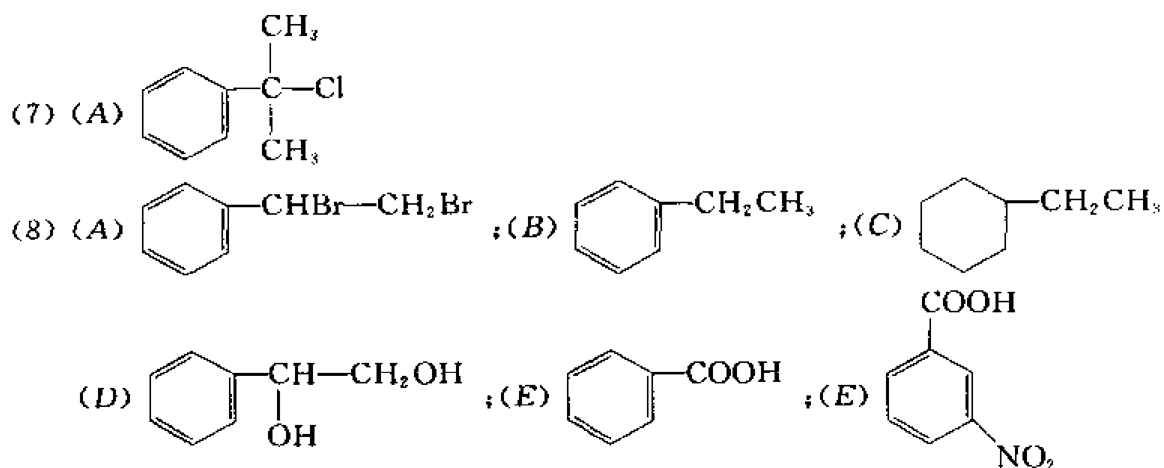
(3) (*A*) 

(4) (*A*)  ; (*B*)CH_3COOH

(5) (*A*)  ;(*B*) ;

(*C*) 

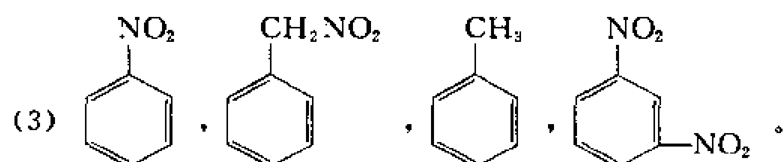
(6) (*A*)Fe 或 $FeBr_3$;(*B*) 



5.5 比较下列各组化合物进行硝化反应的难易：

(1) 苯、溴苯、硝基苯、乙苯。

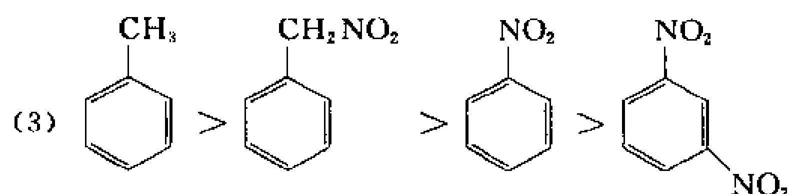
(2) 对苯二甲酸、对甲苯甲酸、对二甲苯、苯甲酸。



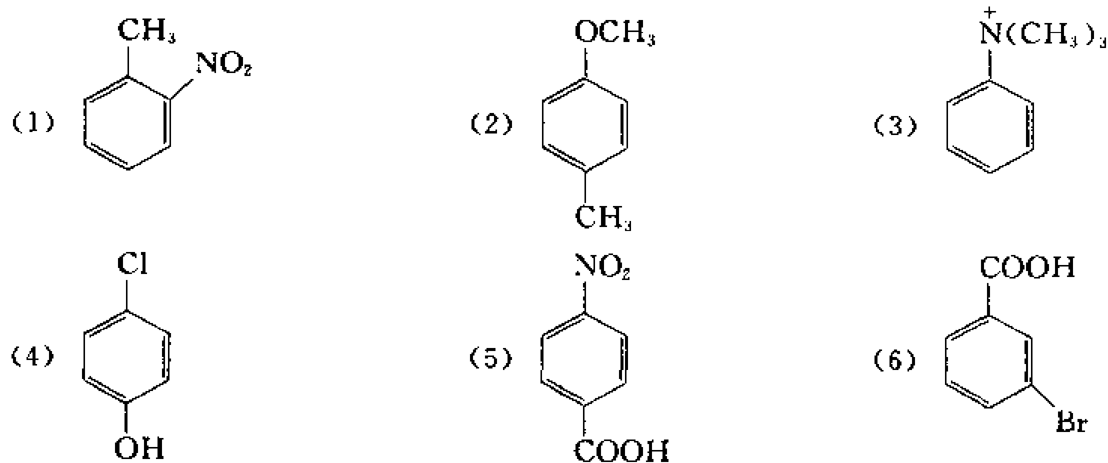
【答】 硝化反应由易到难的次序为：

(1) 乙苯>苯>溴苯>硝基苯。

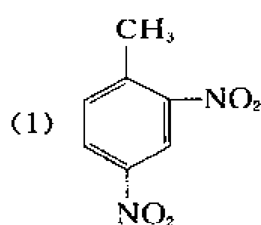
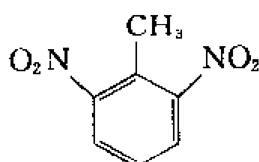
(2) 对二甲苯>对甲苯甲酸>苯甲酸>对苯二甲酸。

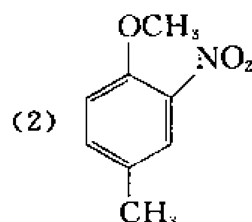


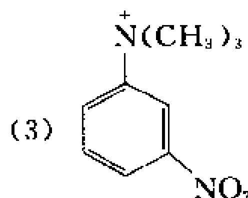
5.6 写出下列化合物进行一次硝化的主要产物：

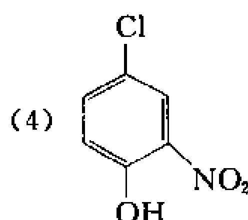


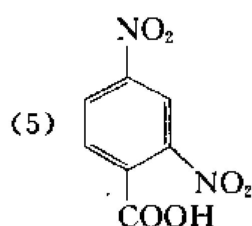
【答】

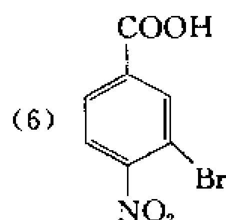
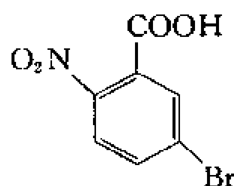
(1)  

(2) 

(3) 

(4) 

(5) 

(6)  和 

5.7 用化学方法区别下列各组化合物：

(1) 环己烷、环己烯、苯；

(2) 乙苯、苯乙烯、苯乙炔；

(3) 环己烯、1,3-环己二烯、苯、甲苯。

【答】

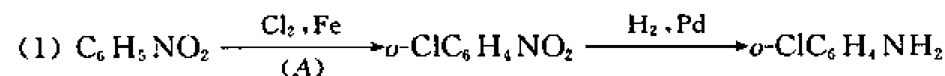
(1) 首先用溴的四氯化碳稀溶液试验，使溴水褪色的为环己烯；然后把不褪色的二者加入溴、铁屑一同加热，溴的棕红色褪去，且放出的气体能使润湿的蓝色石蕊试纸变红的是苯，不作用的便是环己烷。

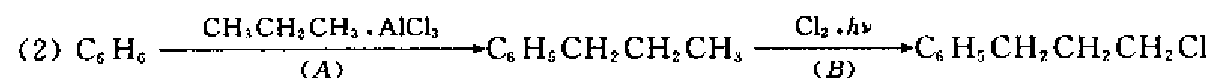
(2) 在三者分别加入硝酸银的氨溶液，产生白色沉淀者为苯乙炔；再把不作用的两者加入溴的四氯化碳稀溶液，褪色者为苯乙烯，不发生变化者为乙苯。

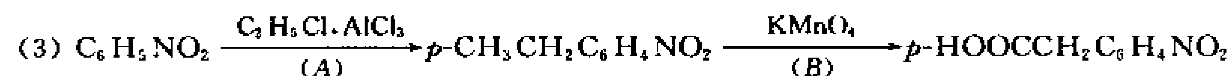
(3) 首先用溴的四氯化碳稀溶液试验，褪色者为环己烯和 1,3-环己二烯，不作用者是苯和甲苯；然后把环己烯和 1,3-环己二烯，各加入顺丁烯二酸酐、苯一同加热，有固体析出者为1,3-环己二烯（双烯合成反应），无此反应者为环己烯。

把苯和甲苯分别加入高锰酸钾酸性溶液，加热，能使高锰酸钾溶液褪色者为甲苯，无此现象发生者是苯。

5.8 指出下列合成过程中的错误：







【答】

(1) (A)—NO_2 是间位定位基，所得产物应为 m-$ClC_6H_4NO_2$。

(2) (*A*)$CH_3CH_2CH_3$（烷烃）不能用作烷基化剂；(*B*)氯化反应的主要产物应为 $C_6H_5—CHClCH_2CH_3$，即 α-氢被氯取代。

(3) (*A*)$—NO_2$ 是具有强烈吸电子作用的间位定位基，使苯环上电子云密度降低，不能进行傅氏烷基化反应，这是错误之一；另一方面 $—NO_2$ 是间位定位基。假如能反应，也是指导新基团进入间位，而不是对位。(*B*)应是 α-氢被氧化，同时发生碳链断裂，生成 p-$HOOCC_6H_4NO_2$（对硝基苯甲酸）。

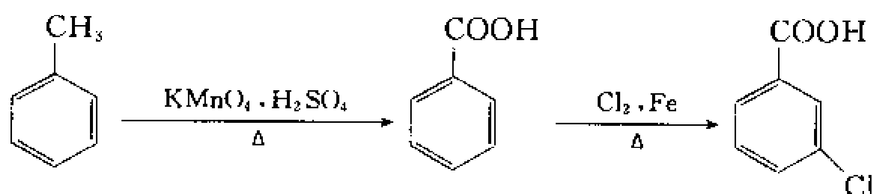
5.9 以苯或甲苯及其他必要的试剂合成下列化合物。

(1) 间氯苯甲酸　(2) 4-硝基-2-氯甲苯　(3) 2-硝基-4-溴苯甲酸

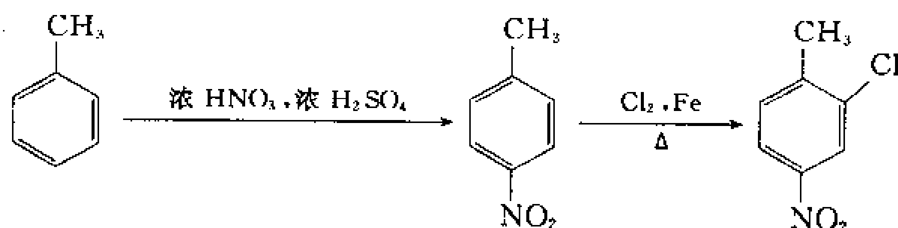
(4) 对异丙基甲苯　(5) $C_6H_5—CH(CH_3)—C_6H_5$

【答】

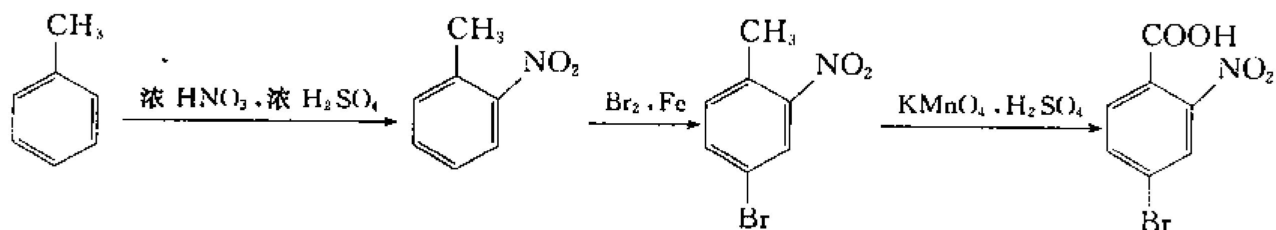
(1) 间氯苯甲酸



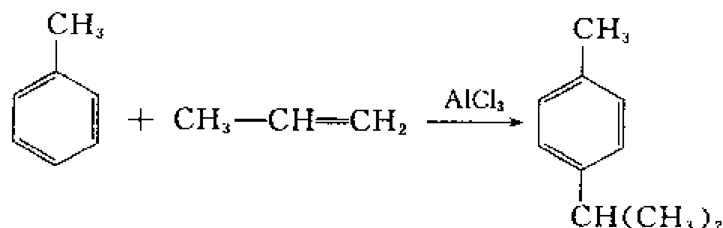
(2) 4-硝基-2-氯甲苯



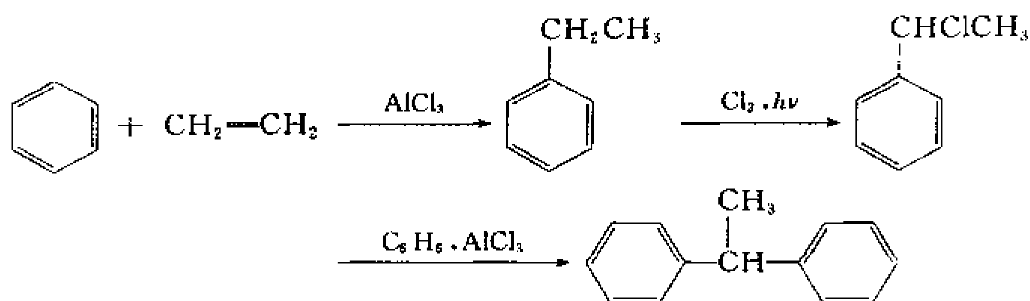
(3) 2-硝基-4-溴苯甲酸



(4) 对异丙基甲苯

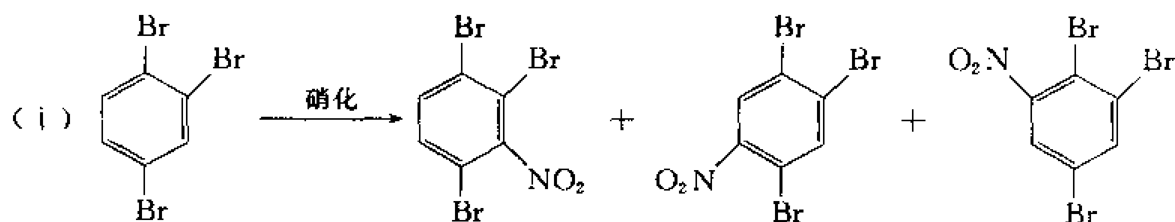


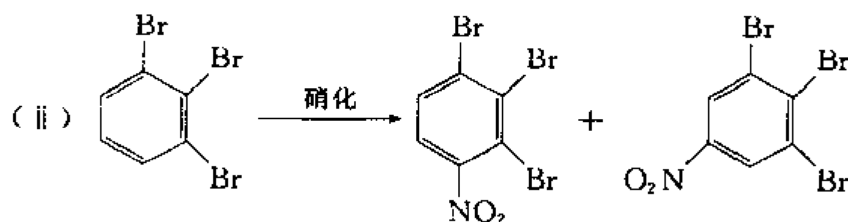
(5) $C_6H_5—CH(CH_3)—C_6H_5$

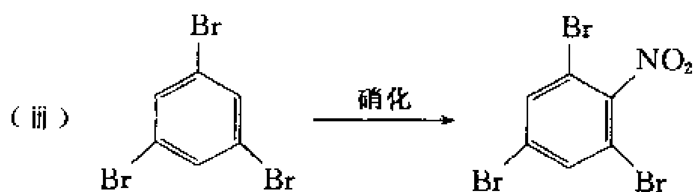


5.10　三种三溴苯经过硝化后，分别得到三种、两种和一种一元硝基化合物。试推测原来各三溴苯的构造式，并写出它们的硝化产物。

【答】 原来各三溴苯的构造式及它们的硝化产物如下：

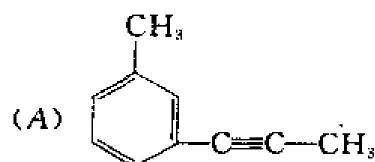


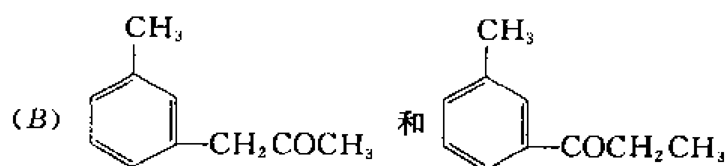


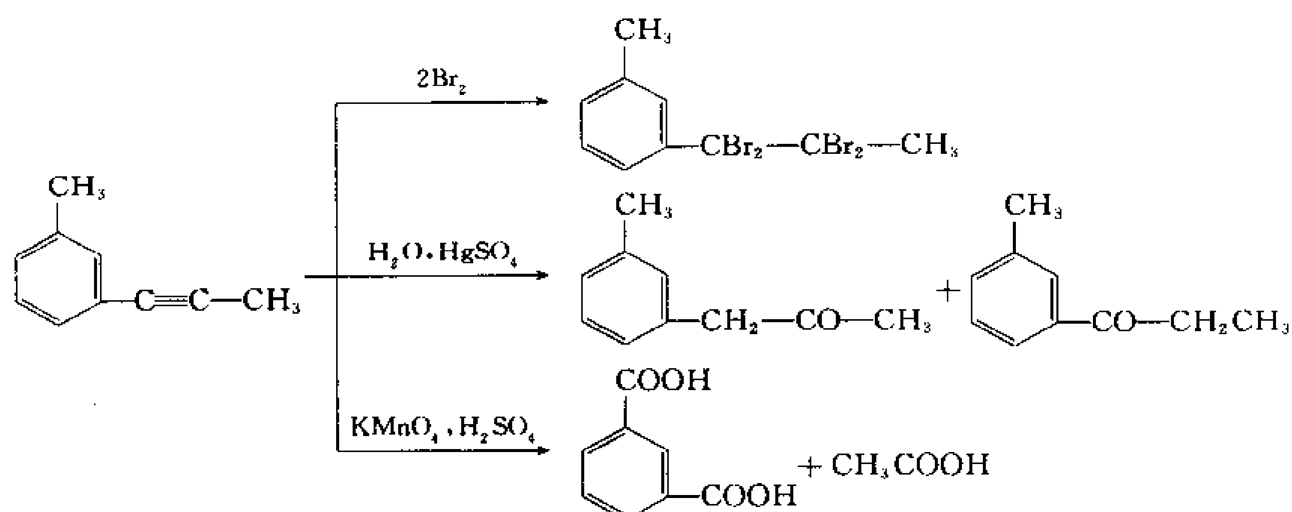


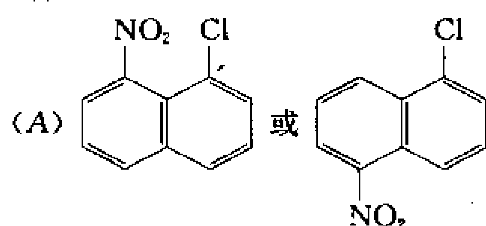
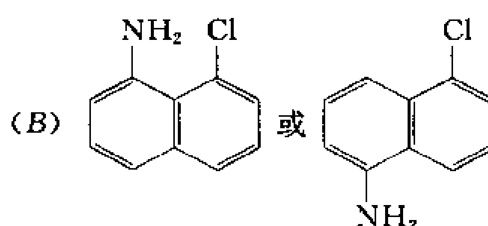
5.11　分子式为 $C_{10}H_{10}$ 的化合物(*A*)，能使溴水褪色，但与氯化亚铜的氨溶液不生成沉淀。它在硫酸汞存在下同稀硫酸共热，则生成分子式为 $C_{10}H_{12}O$ 的化合物(*B*)。如果将(*A*)与高锰酸钾的硫酸溶液作用便生成间苯二甲酸。试推测(*A*)、(*B*)的构造式，并写出有关反应式。

【答】



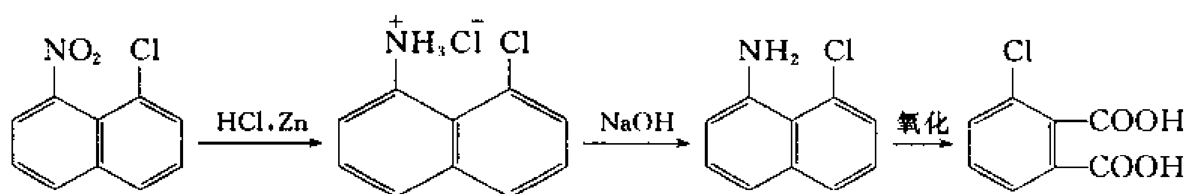


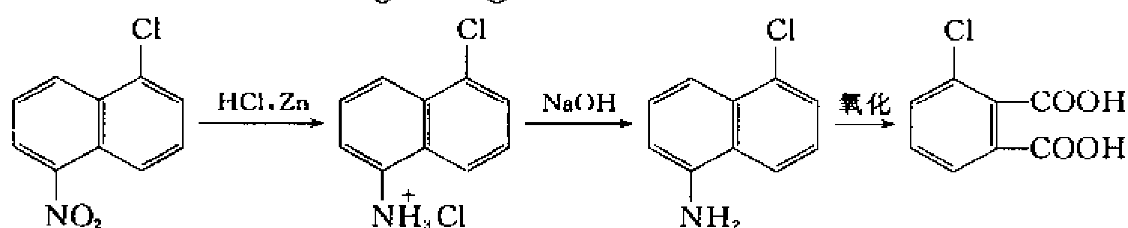


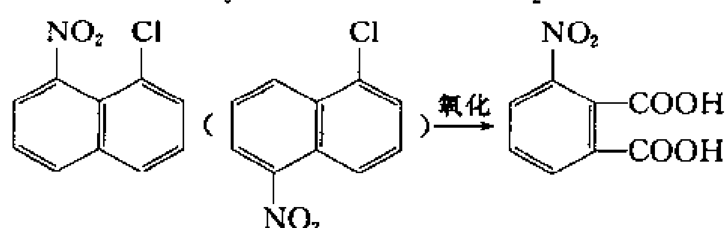
5.12　某化合物(A)不溶于水、稀酸和稀碱。但与锌、盐酸一起共热则渐渐溶解;在所得的反应混合物中加入氢氧化钠使呈碱性,分离便得产物(B)。将(A)、(B)分别进行氧化,(A)生成3-硝基邻苯二甲酸(),(B)生成3-氯邻苯二甲酸()。试写出(A)、(B)的可能构造式,并用反应式表示反应过程。

【答】

(A)　(1-硝基-8-氯萘)　或　(1-硝基-5-氯萘)　　(B)　(1-氨基-8-氯萘)　或　(1-氨基-5-氯萘)

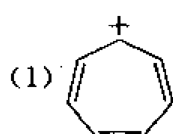
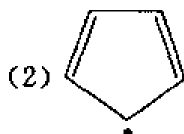
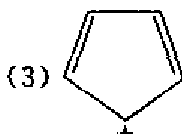
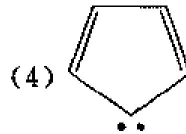


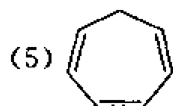
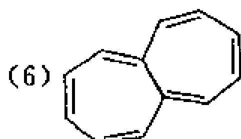
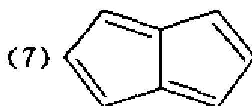
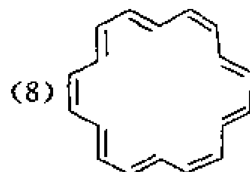


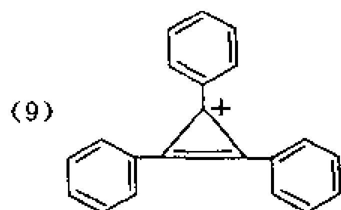
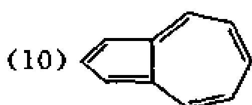


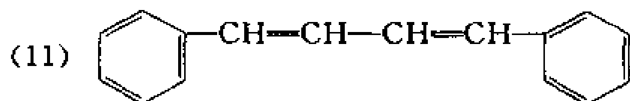
为什么氧化会得上述结果呢？这是因为在和分子中，$—NH_2$ 的推电子作用使苯环电子云密度升高，连着 $—NH_2$ 的苯环易受氧化而遭破坏；而 —Cl 的强烈吸电子效应使苯环电子云密度降低，连着 —Cl 的苯环较稳定而保留下来。同理，在和分子中，$—NO_2$ 的吸电子效应比 —Cl 更为强烈，这样连有 $—NO_2$ 的苯环比连有 —Cl 的苯环更为稳定，在氧化时得以保存下来。

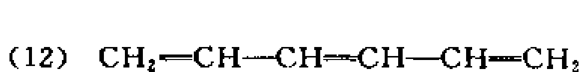
5.13 指出下列化合物中哪些具有芳香性？

(1) 　(2) 　(3) 　(4) 

(5) 　(6) 　(7) 　(8) 

(9) 　(10) 

(11) 

(12) 

【答】 (1)、(4)、(8)、(9)、(10)、(11)有芳香性；(2)、(3)、(5)、(6)、(7)、(12)无芳香性。

2.5 对映异构

2.5.1 基本内容和重点要求

(1) 异构现象的分类；

(2) 手性和对映体、旋光度和比旋光度、内消旋体和外消旋体的概念；

(3) 含有 1 个和 2 个手性碳原子化合物的对映异构；

(4) 分子构型的各种表示方法、构型的确定和标记方法。

重点要求对含有1个手性碳原子化合物的对映异构体，掌握构型的各种表示方法和标记方法。

2.5.2 解题示例

【例 2.5.1】 指出下列说法是否正确。

(1) 具有S构型的化合物是左旋(－)的对映体。

(2) 非手性的化合物可以有手性中心。

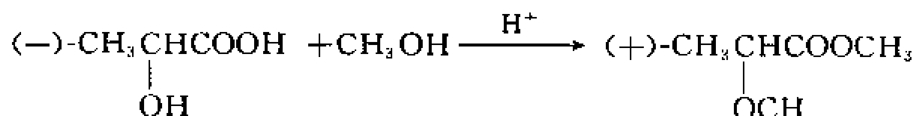
(3) 非光学活性的物质一定是非手性的化合物。

(4) 在化学反应中，由S构型的反应物转变为R构型的产物一定伴随着构型的翻转。

(5) 当非手性的分子经反应后得到的产物是手性分子，则必定是外消旋体。

【答】 (1)、(3)、(4)、(5)不正确；(2)正确。

【例 2.5.2】 在酸催化下，(－)-α-羟基丙酸与甲醇反应，生成(＋)-α-羟基丙酸甲酯，试推测反应前后构型的变化。



【答】 解这类题应观察与C* 相连的原子之间是否发生断键。本题反应后构型没有发生变化。这是因为尽管产物的旋光方向相对于反应物而言发生了变化，但在与C* 相连的原子之间没有发生键的断裂，所以一般不可能发生构型的变化。

这题也说明物质的旋光方向与构型之间没有必然的联系。牢记这一点，对理解、掌握对映异构是很有帮助的。

【例 2.5.3】 在异戊烷进行氯代的反应中：

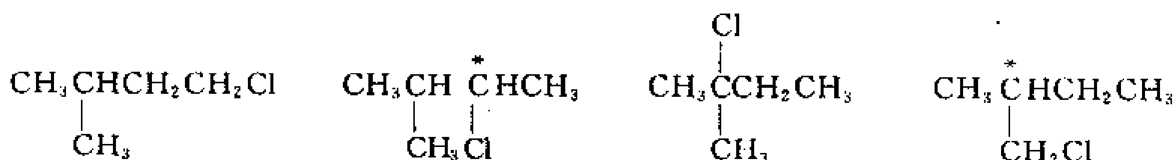
(1) 写出可能生成的一元氯代物的构造式，并用 * 标出其手性碳原子。

(2) 指出哪些有对映异构，并用R、S标记。

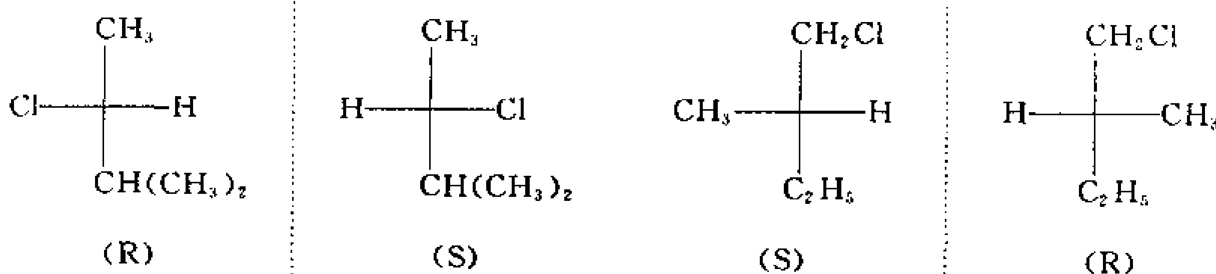
(3) 所得的一元氯代物是否有光学活性？为什么？

【答】

(1) 可能得到的一元氯代物有四种：



(2) 有对映异构的是：



(3) 所得 4 个一元氯代物都无光学活性。因为 $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2Cl$ 和 $CH_3CCl(CH_3)CH_2CH_3$ 是非手性分子；$CH_3CH(CH_3)\overset{*}{C}HClCH_3$ 与 $CH_3\overset{*}{C}H(CH_2Cl)CH_2CH_3$ 分别是外消旋混合物。

【例 2.5.4】 3-甲基-1-戊炔分别与下列试剂作用：

① Br_2,CCl_4　　② H_2,Lindlar 催化剂　　③ H_2SO_4,H_2O,$HgSO_4$

④ HCl(1mol)　　⑤ $NaNH_2$,CH_3I

回答下列问题：

(1) 写出各反应的产物；

(2) 如果反应物是有旋光性的，哪些产物具有旋光性？

(3) 哪些产物同反应物的手性中心有同样构型关系？

(4) 如果反应物是左旋的，能否预测哪个产物也是左旋的呢？

【答】

(1) ① $CH_3CH_2CH(CH_3)CBr_2CHBr_2$　　② $CH_3CH_2CH(CH_3)CH{=}CH_2$

③ $CH_3CH_2CH(CH_3)COCH_3$　　④ $CH_3CH_2CH(CH_3)CCl{=}CH_2$

⑤ $CH_3CH_2CH(CH_3)C{\equiv}CCH_3$

(2) 全部产物都有旋光性。

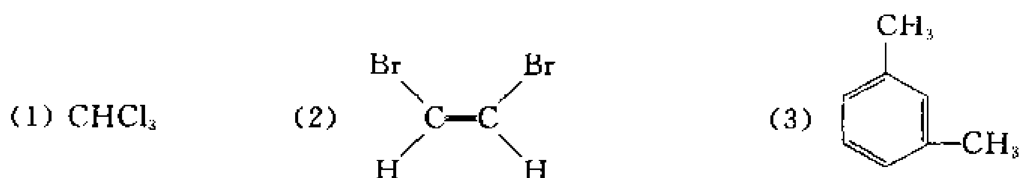
(3) 全部产物有同样构型关系。

(4) 都不能预测。

2.5.3 习题及参考答案

6. 对映异构

6.1 下列化合物的分子中各有哪些对称面？



【答】 (1) $CHCl_3$ 有 3 个对称面(通过 C、H、Cl 3 个原子的平面)，如图 6.1 所示。

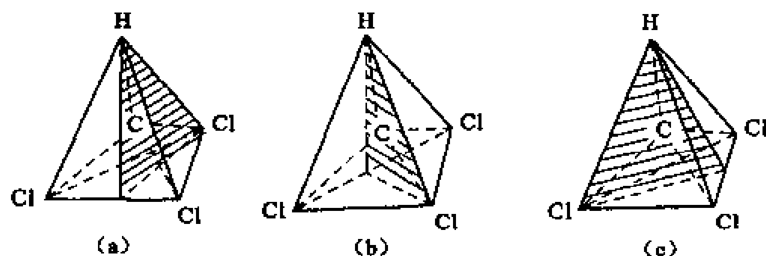
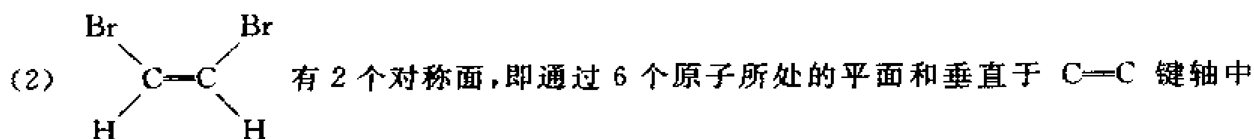
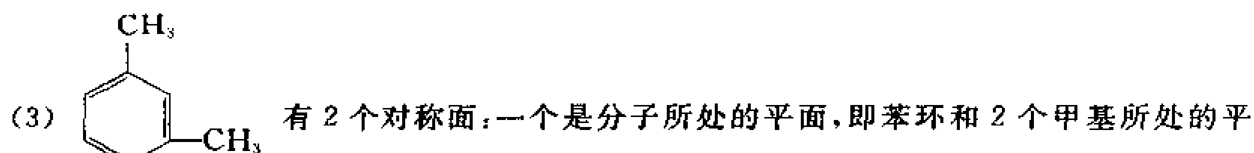


图 6.1 $CHCl_3$ 的 3 个对称面



(2) 有2个对称面，即通过6个原子所处的平面和垂直于 C═C 键轴中点的平面。如图6.2所示。



(3) 有2个对称面：一个是分子所处的平面，即苯环和2个甲基所处的平面；另一个是通过2个甲基共有的邻位和间位碳原子，并垂直于苯环的平面。如图6.3所示。

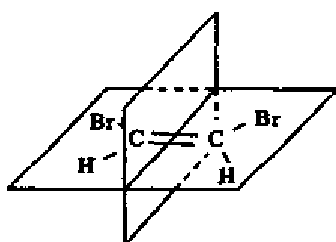


图6.2 1,2-二溴乙烯的对称面

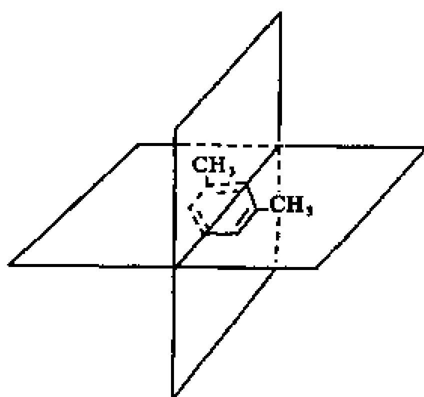
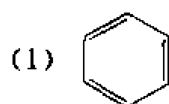
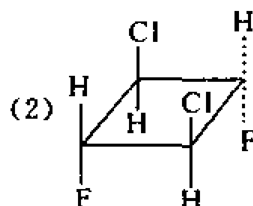
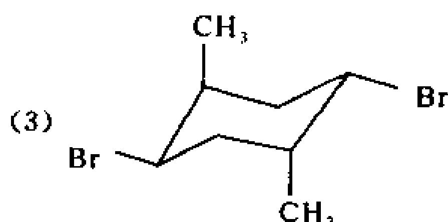


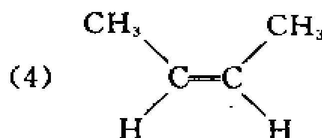
图6.3 间二甲苯的对称面

6.2 下列化合物的分子中哪些具有对称中心？

(1) 

(2) 

(3) 

(4) 

【答】 (1)和(3)有对称中心，(2)和(4)无对称中心。

6.3 下列化合物的分子中有无手性碳原子(用 * 表示手性碳原子)？


(1) $CH_3CHBrCOOH$

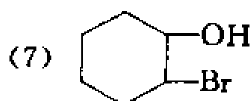

(2) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$


(3) $C_6H_5CHDCH_3$


(4) HOOCCHClCOOH


(5) $(CH_3)_2C(OH)COOH$


(6) HOOCCHClCH(OH)COOH

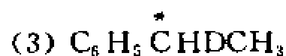
(7) 


(8) $C_2H_5CH═CHCH(CH_3)CH═CHC_2H_5$

【答】


(1) $CH_3\overset{*}{C}HBrCOOH$

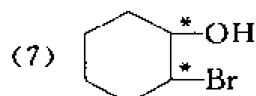

(2) $CH_3CH_2CH_2\overset{*}{C}H(CH_3)CH_2CH_3$

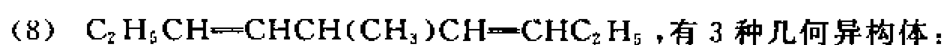

(3) $C_6H_5\overset{*}{C}HDCH_3$


(4) $HOOCCHClCOOH$(无)

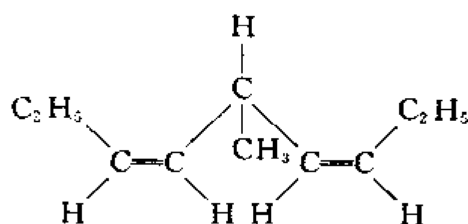

(5) $(CH_3)_2C(OH)COOH$(无)


(6) $HOOC\overset{*}{C}HCl\overset{*}{C}H(OH)COOH$

(7)


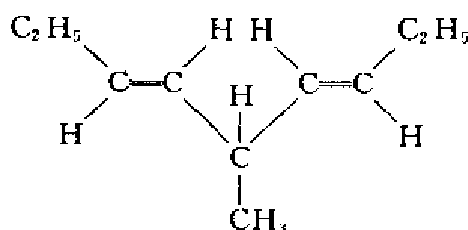

(8) $C_2H_5CH{=}CHCH(CH_3)CH{=}CHC_2H_5$，有 3 种几何异构体：

(Ⅰ) Z、Z 式



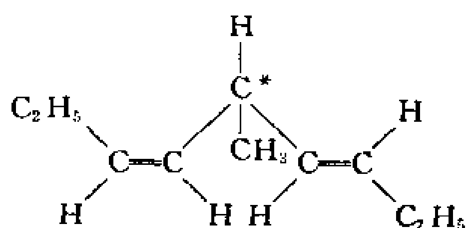
(无)

(Ⅱ) E、E 式



(无)

(Ⅲ) Z、E 式



(有)

6.4 用费歇尔(E. Fischer)投影式表示下列化合物所有可能的立体异构体，指出哪些是对映体？哪个是内消旋体？并用 R、S 标记法确定其构型。


(1) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$


(2) $BrCH_2CHBrCH_2Cl$


(3) $(CH_3)_2CHCH(NH_2)CH_2CH(CH_3)_2$

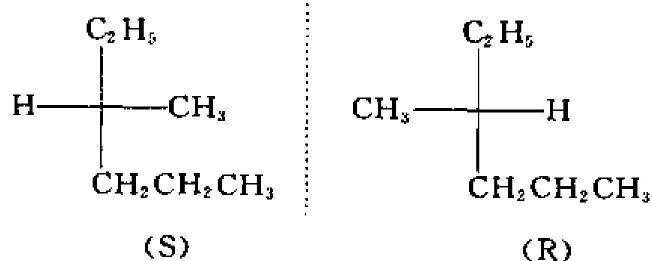

(4) $CH_3CH_2CH(OH)CH(NH_2)COOH$


(5) $CH_2(OH)CH(OH)CH(OH)CH_2CHO$


(6) $CH_3CHClCHClCH_3$

【答】


(1) $CH_3CH_2CH_2\overset{*}{C}H(CH_3)CH_2CH_3$

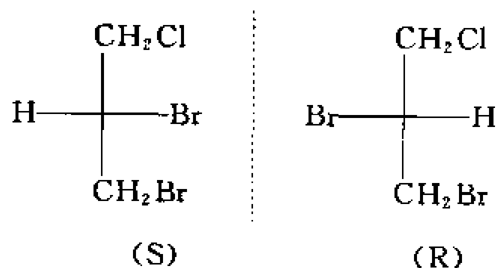


(S) (R)

对映体


$CH_2CH_2CH_3 > C_2H_5 > CH_3 > H$


(2) $BrCH_2\overset{*}{C}HBrCH_2Cl$

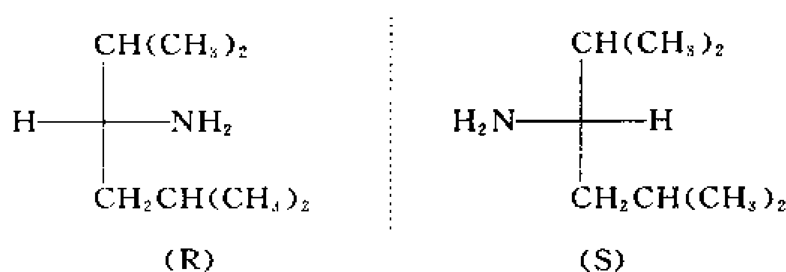


(S) (R)

对映体


$Br > CH_2Br > CH_2Cl > H$

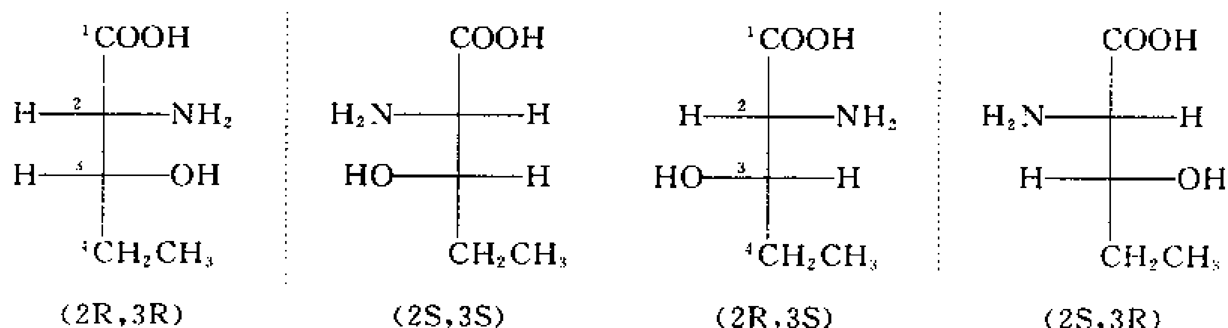




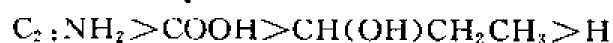
对映体





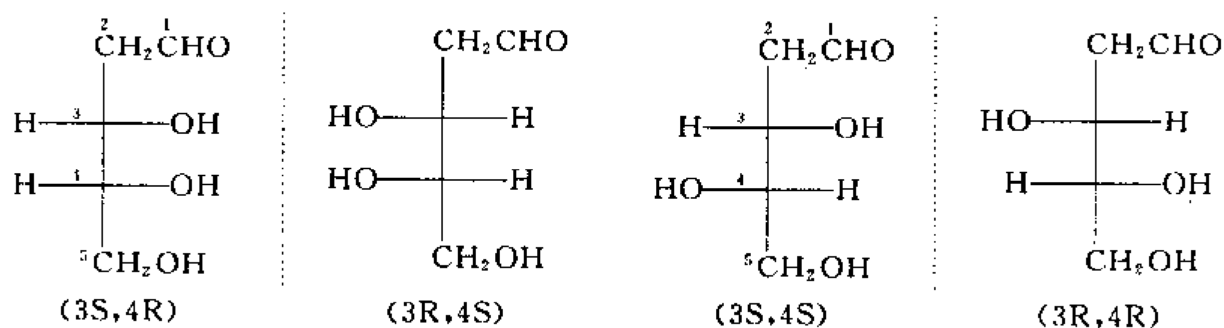


对映体　　　　对映体

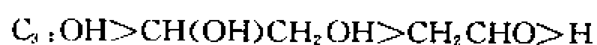


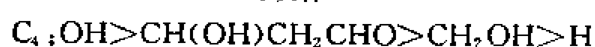




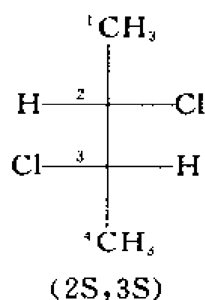


对映体　　　　对映体

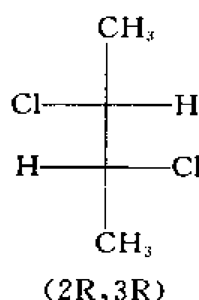




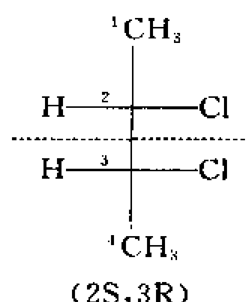

(6) $CH_3\overset{*}{C}HCl\overset{*}{C}HClCH_3$



(2S,3S)



(2R,3R)



(2S,3R)

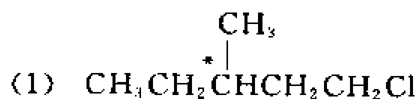
对映体　　　　内消旋体

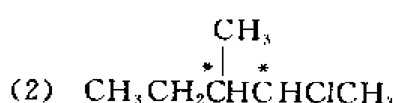

C_2: Cl > $CHClCH_3$ > CH_3 > H

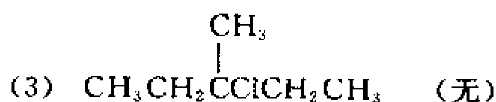

C_3: Cl > $CHClCH_3$ > CH_3 > H

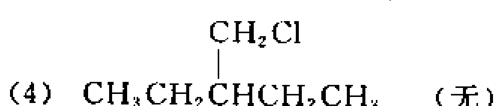
6.5　写出3-甲基戊烷进行氯代反应时可能生成的一氯代物的构造式。这些化合物中哪些具有手性碳原子？用费歇尔投影式表示它们的对映异构体。

【答】 3-甲基戊烷的一氯代物有4个构造异构体，其中有2个具有手性碳原子。

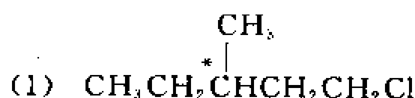

(1) $CH_3CH_2\overset{*}{C}H(CH_3)CH_2CH_2Cl$

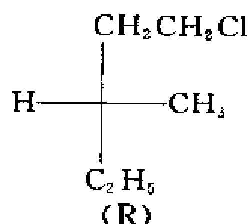

(2) $CH_3CH_2\overset{*}{C}H(CH_3)\overset{*}{C}HClCH_3$


(3) $CH_3CH_2CCl(CH_3)CH_2CH_3$　(无)

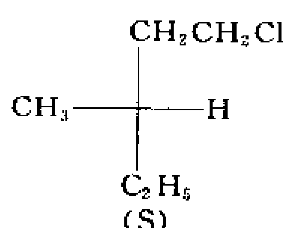

(4) $CH_3CH_2CH(CH_2Cl)CH_2CH_3$　(无)

用费歇尔投影式表示对映异构体如下：


(1) $CH_3CH_2\overset{*}{C}H(CH_3)CH_2CH_2Cl$

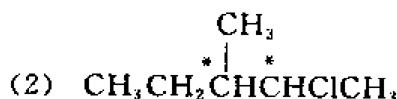


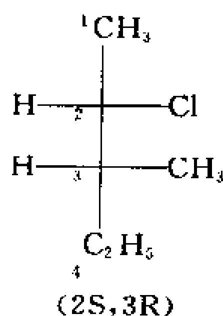
(R)



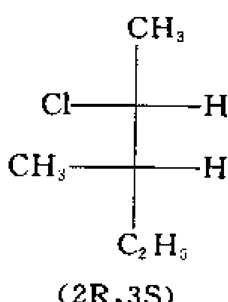
(S)


CH_2CH_2Cl > C_2H_5 > CH_3 > H

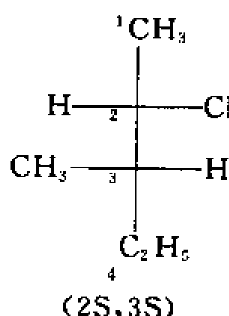

(2) $CH_3CH_2\overset{*}{C}H(CH_3)\overset{*}{C}HClCH_3$



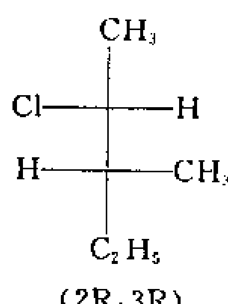
(2S,3R)



(2R,3S)



(2S,3S)

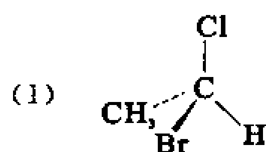


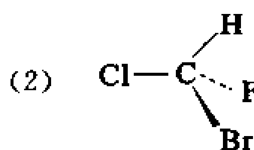
(2R,3R)

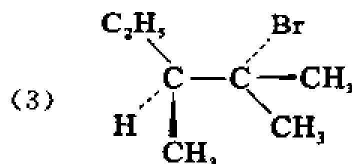

C_2: Cl > $CH(CH_3)CH_2CH_3$ > CH_3 > H

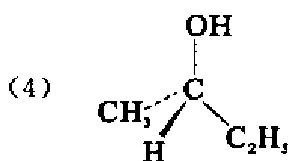

C_3: $CHClCH_3$ > C_2H_5 > CH_3 > H

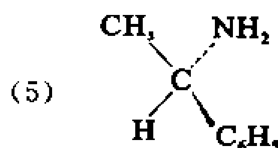
6.6 用费歇尔投影式表示下列各化合物，并用 R、S 标记法确定手性碳原子的构型。

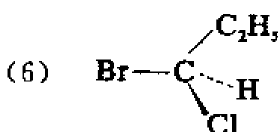
(1) 

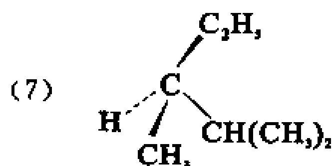
(2) 

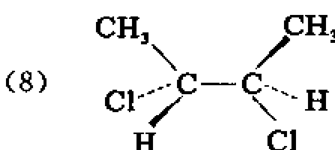
(3) 

(4) 

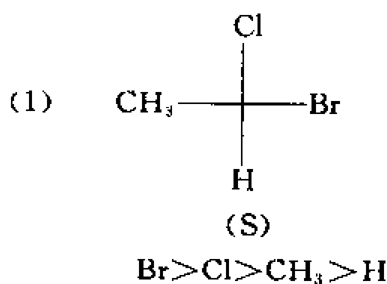
(5) 

(6) 

(7) 

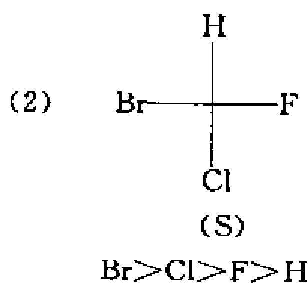
(8) 

【答】

(1) 

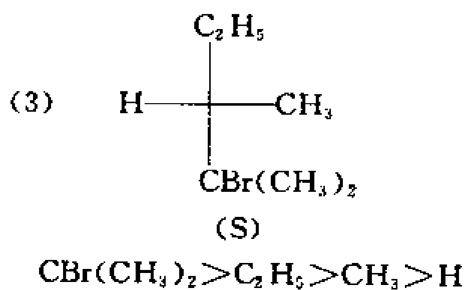
(S)

$Br>Cl>CH_3>H$

(2) 

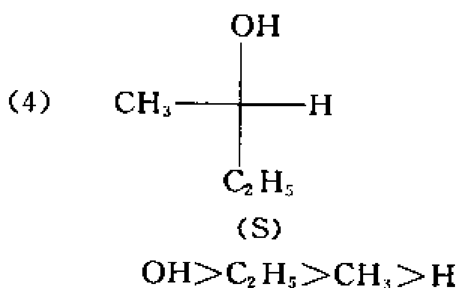
(S)

$Br>Cl>F>H$

(3) 

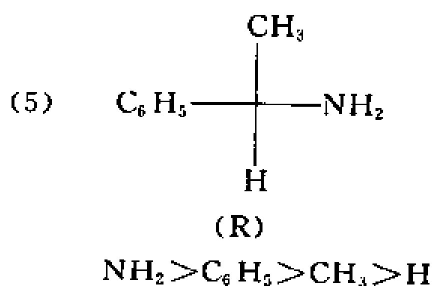
(S)

$CBr(CH_3)_2>C_2H_5>CH_3>H$

(4) 

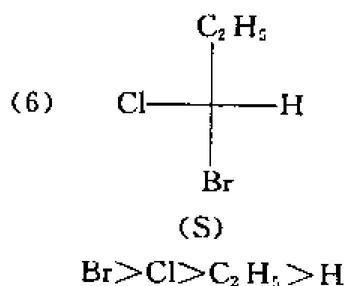
(S)

$OH>C_2H_5>CH_3>H$

(5) 

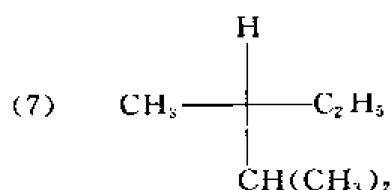
(R)

$NH_2>C_6H_5>CH_3>H$

(6) 

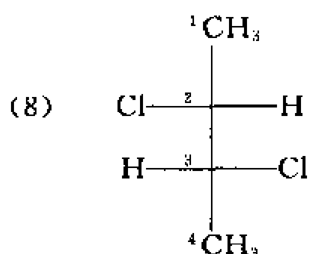
(S)

$Br>Cl>C_2H_5>H$

(7) 

(S)


$CH(CH_3)_2 > C_2H_5 > CH_3 > H$

(8) 

(2R,3R)


C_2: $Cl > CHClCH_3 > CH_3 > H$


C_3: $Cl > CHClCH_3 > CH_3 > H$

6.7 分别用透视式和费歇尔投影式表示下列各化合物：

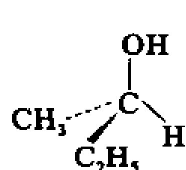
(1) (R)-2-丁醇　　(2) (S)-α-溴代乙苯

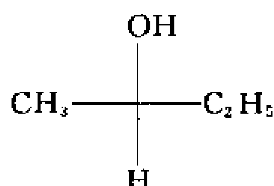
(3) (R)-甲基仲丁基醚　　(4) (2R,3R)-2,3-二溴己烷

(5) *m*-3,4-二乙氧基己烷　　(6) (S)-$CH_2(OH)CH(OH)CH_2NH_2$

【答】

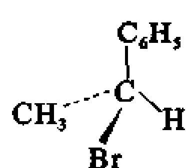
(1) (R)-2-丁醇　$CH_3\overset{*}{C}H(OH)CH_2CH_3$

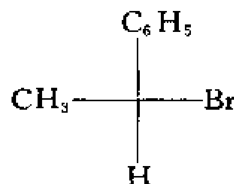





$OH > C_2H_5 > CH_3 > H$

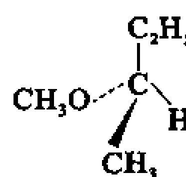
(2) (S)-α-溴代乙苯　$C_6H_5—\overset{*}{C}HBr—CH_3$

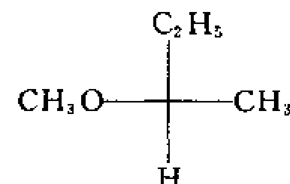





$Br > C_6H_5 > CH_3 > H$

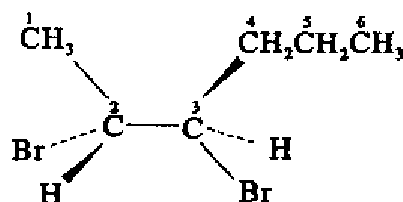
(3) (R)-甲基仲丁基醚　$CH_3\overset{*}{C}H(OCH_3)CH_2CH_3$

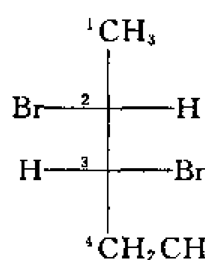





$OCH_3 > C_2H_5 > CH_3 > H$

(4) (2R,3R)-2,3-二溴己烷　$CH_3\overset{*}{C}HBr\overset{*}{C}HBrCH_2CH_2CH_3$

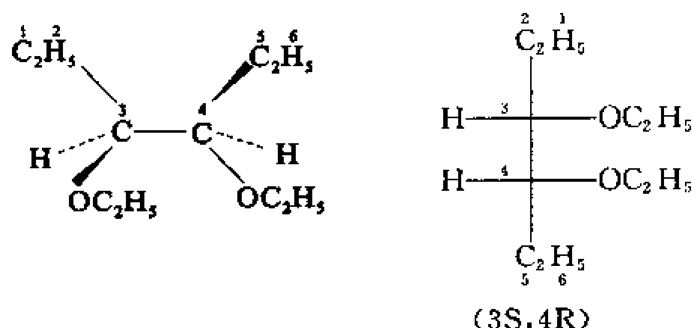





C_2: $Br > CHBrCH_2CH_2CH_3 > CH_3 > H$


C_3: $Br > CHBrCH_3 > CH_2CH_2CH_3 > H$

(5) *m*-3,4-二乙氧基己烷 $CH_3CH_2\overset{*}{C}H(OC_2H_5)\overset{*}{C}H(OC_2H_5)CH_2CH_3$

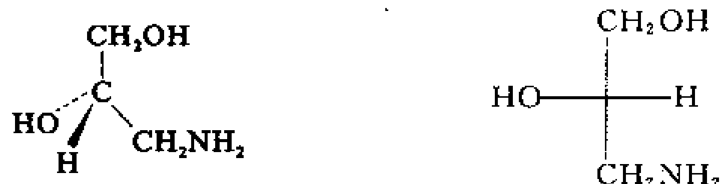


(3S,4R)

C_3：$OC_2H_5>CH(OC_2H_5)CH_2CH_3>C_2H_5>H$

C_4：$OC_2H_5>CH(OC_2H_5)CH_2CH_3>C_2H_5>H$

(6) (S)-$CH_2(OH)\overset{*}{C}H(OH)CH_2NH_2$



$OH>CH_2OH>CH_2NH_2>H$

6.8 写出能够满足下列条件的化合物构造式：

(1) 具有旋光性的羧酸 $C_6H_{12}O_2$；

(2) 具有旋光性的炔烃 C_6H_{10}。

【答】

(1) $CH_3CH_2\overset{*}{C}H(CH_3)COOH$；

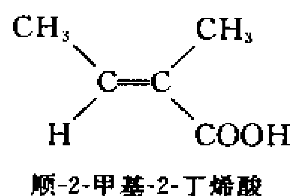
(2) $CH_3CH_2\overset{*}{C}H(CH_3)C\equiv CH$。

6.9 某醇 $C_5H_{10}O$(*A*)具有旋光性，催化加氢后生成化合物 $C_5H_{12}O$(*B*)却没有旋光性。试写出(*A*)和(*B*)的构造式。

【答】 (*A*) $CH_2=CH\overset{*}{C}H(OH)CH_2CH_3$ (*B*) $CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$

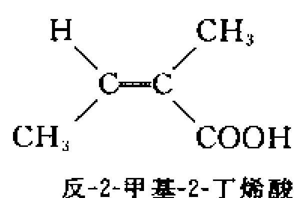
6.10 有一化合物 $C_5H_8O_2$ 和碳酸氢钠作用放出 CO_2，它本身可以存在两种构型，但却无旋光性。经过催化加氢后都生成 $C_5H_{10}O_2$，后者可以分离出一对对映体。试写出原化合物的构造式及有关反应式。

【答】 该化合物的构造式为 $CH_3CH=C(CH_3)COOH$ ，它有顺、反两种异构体：

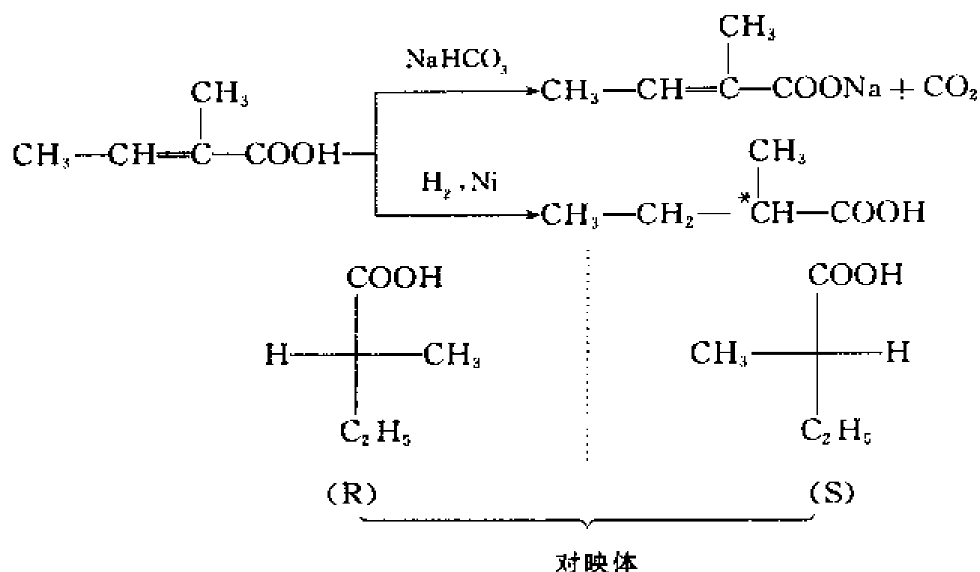


顺-2-甲基-2-丁烯酸

和



反-2-甲基-2-丁烯酸



6.11 经过下列反应后，在手性碳原子上能否保持构型不变？

(1) 2-甲基-1-丁醇氧化生成相应的羧酸；

(2) 2-甲基-1-丁醇与乙酸作用生成乙酸酯；

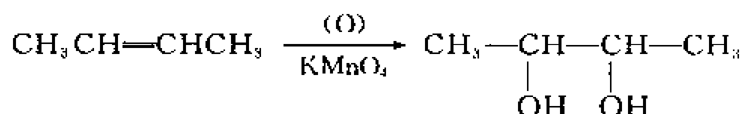
(3) 仲丁醇与三氯化磷作用生成仲丁基氯。

【答】

(1)、(2)保持构型不变。因为在反应过程中与手性碳原子直接相连的键未断裂，即未涉及到手性碳原子。

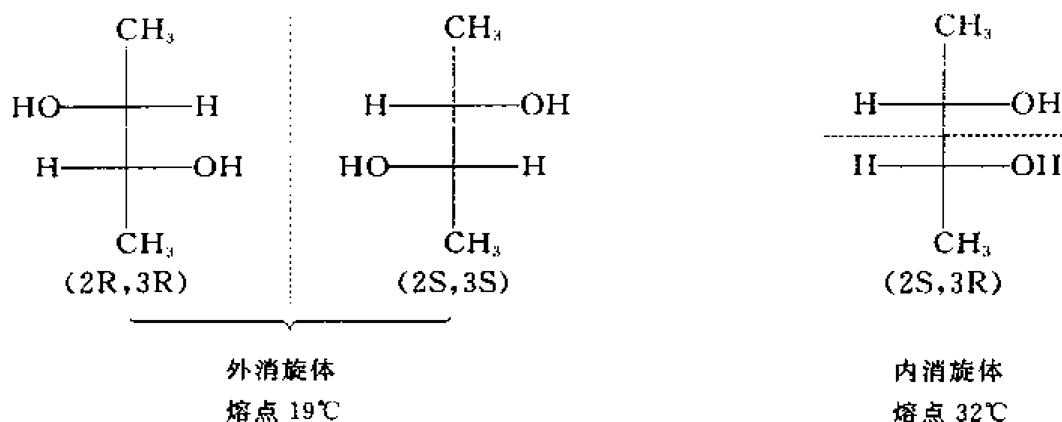
(3) 构型发生改变。在反应过程中与手性碳原子相连的键发生断裂。三氯化磷与仲丁醇的作用是 S_N2，Cl^- 从反面进攻，得到的产物构型发生了转化。

6.12 用高锰酸钾与顺-2-丁烯反应，得到一个熔点为 32℃的邻二醇；而与反-2-丁烯反应得到的是熔点为 19℃的邻二醇。



这 2 个邻二醇都没有旋光性。将熔点为 19℃的进行拆分，可以得到 2 个旋光度数值相等、方向相反的一对对映体；而熔点为 32℃的却不能拆分。试推测熔点为 19℃和 32℃的邻二醇各是什么构型。

【答】 熔点为 19℃的邻二醇是外消旋体，有一对对映体；熔点为 32℃的邻二醇是内消旋体。它们的构型如下：



外消旋体
熔点 19℃

内消旋体
熔点 32℃

6.13 用费歇尔投影式表示,通过下列方法制得的甲基仲丁基醚是什么构型?

(1) (R)-2-溴丁烷与甲醇钠反应;

(2) (S)-2-丁醇与金属钠反应,把得到的产物用溴甲烷处理。

【答】

(1) 得到构型转化的(S)-甲基仲丁基醚。在此 S_N2 反应中,CH_3O^- 从溴的背面进攻(R)-2-溴丁烷。在反应过程中,与手性碳原子直接相连的旧键(C—Br)断裂的同时,产生了新的醚键,从而使构型发生了转化。

(2) 得到构型不变的(S)-甲基仲丁基醚。在此 S_N2 反应中, $CH_3CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HO^-$ 从溴的背面进攻溴甲烷。在反应过程中,与手性碳原子直接相连的键(C—O)未断裂,所以构型保持不变。

2.6 卤代烃

2.6.1 基本内容和重点要求

(1) 卤代烃的结构特点、化学性质。

(2) 亲核取代反应的类型、机理及反应规律。

(3) 消除反应的类型、机理及影响因素。

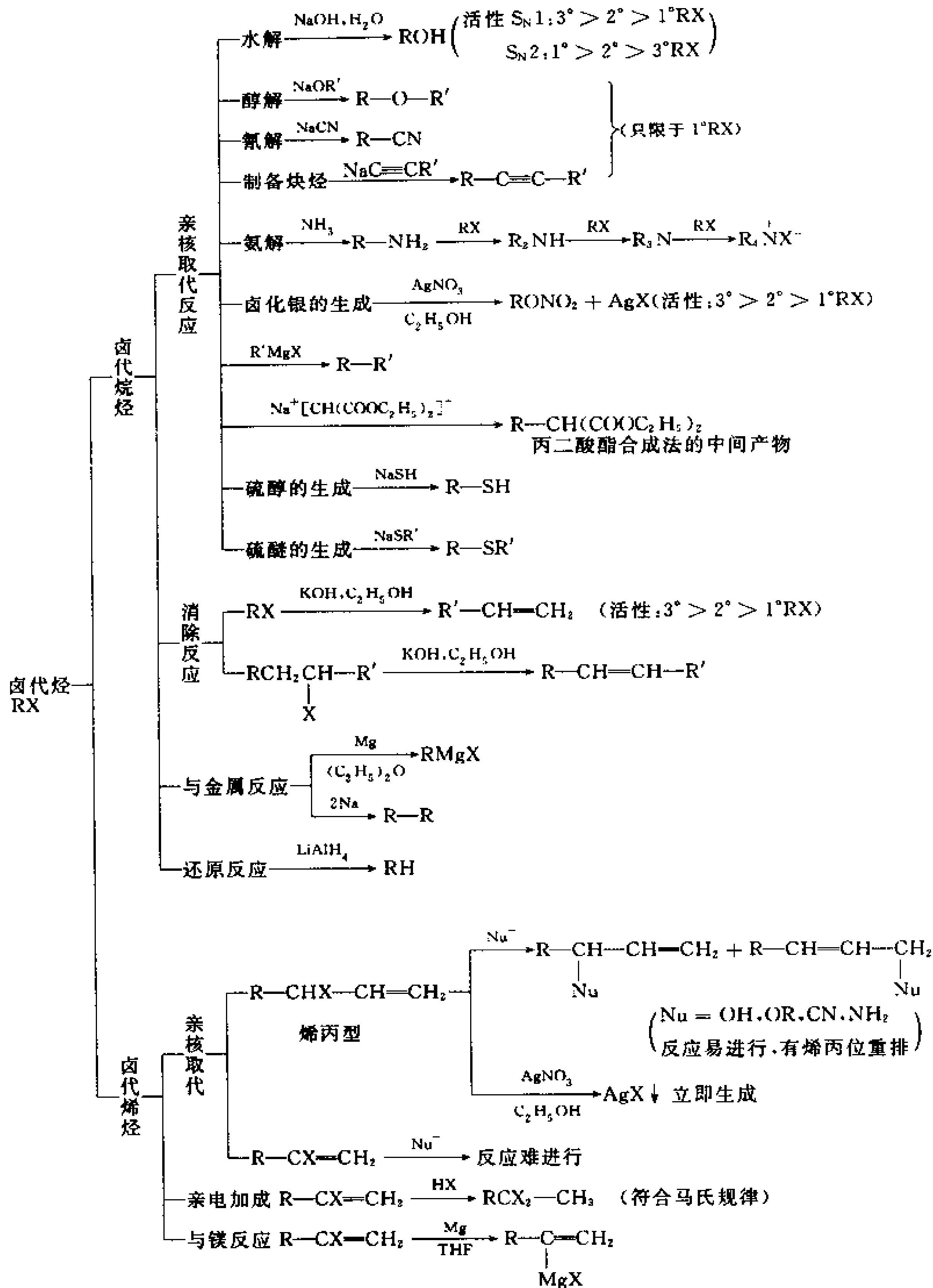
(4) 卤代烃与活泼金属(Na、Mg)的反应及应用。

重点要求掌握卤代烃的化学性质、亲核取代和消除反应机理、根据反应条件预测主要产物。

2.6.2 卤代烃和 Grignard 试剂的化学性质图解

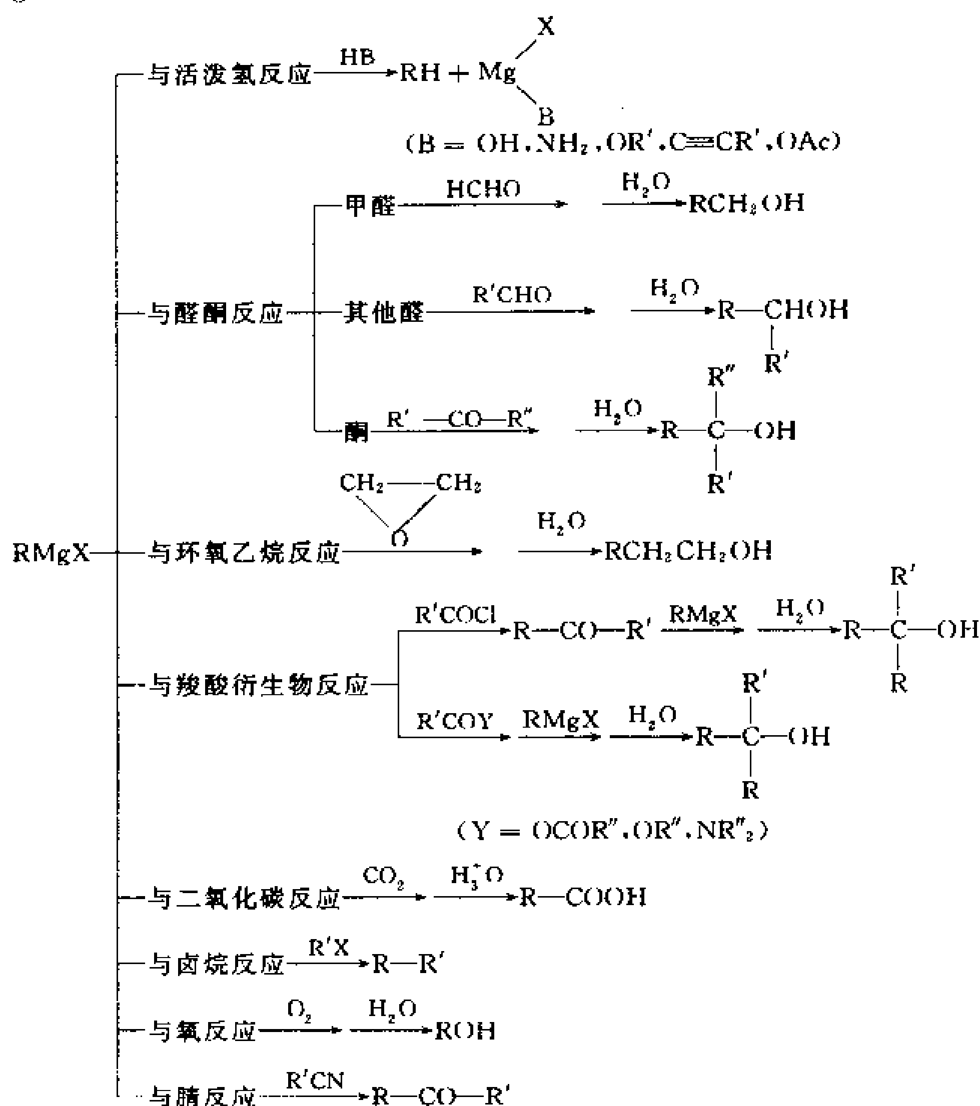
(1) 卤代烃

(参见下页图解)



卤代烃 RX
卤代烷烃
亲核取代反应
水解 NaOH,H₂O ROH (活性 SN1:3°>2°>1°RX; SN2:1°>2°>3°RX)
醇解 NaOR' R—O—R'
氰解 NaCN R—CN
制备炔烃 NaC≡CR' R—C≡C—R'
(只限于1°RX)
氨解 NH₃ R—NH₂ RX R₂NH RX R₃N RX R₄NX⁻
卤化银的生成 AgNO₃ C₂H₅OH RONO₂ + AgX(活性:3°>2°>1°RX)
R'MgX R—R'
Na⁺[CH(COOC₂H₅)₂]⁻ R—CH(COOC₂H₅)₂
丙二酸酯合成法的中间产物
硫醇的生成 NaSH R—SH
硫醚的生成 NaSR' R—SR'
消除反应
RX KOH,C₂H₅OH R'—CH═CH₂ (活性:3°>2°>1°RX)
RCH₂CH—R' KOH,C₂H₅OH R—CH═CH—R'
X
与金属反应
Mg (C₂H₅)₂O RMgX
2Na R—R
还原反应 LiAlH₄ RH
卤代烯烃
亲核取代
R—CHX—CH═CH₂
烯丙型
Nu⁻ R—CH—CH═CH₂ + R—CH═CH—CH₂
Nu Nu
(Nu = OH,OR,CN,NH₂ 反应易进行,有烯丙位重排)
AgNO₃ C₂H₅OH AgX↓ 立即生成
R—CX═CH₂ Nu⁻ 反应难进行
亲电加成 R—CX═CH₂ HX RCX₂—CH₃ (符合马氏规律)
与镁反应 R—CX═CH₂ Mg THF R—C═CH₂
MgX

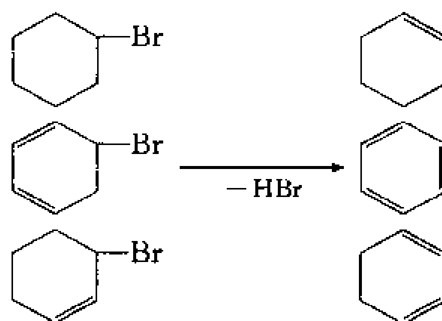
(2) Grignard 试剂



2.6.3 解题示例

【例 2.6.1】 写出溴代环己烷、5-溴-1,3-环己二烯、3-溴环己烯脱溴化氢所得的主要产物,解释脱溴化氢的难易程度。

【答】 所得主要产物如下:



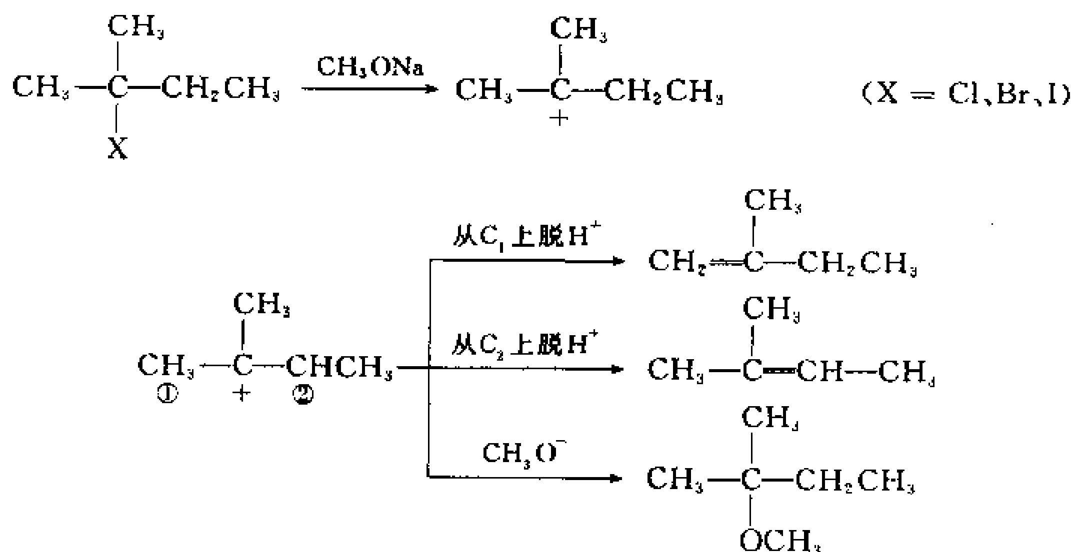
卤代烷脱卤化氢通常是按查依采夫规则进行,但对于 5-溴-1,3-环己二烯和 3-溴环己烯如

果按该规则脱溴化氢，则分别得到累积双烯类化合物 和 ，这是不稳定的。如果按解答所写的方式脱溴化氢，则分别得到稳定的共轭体系，是有利的途径。产物越稳定越容易脱去溴化氢，故 3 种溴代烃脱溴化氢的易难程度为：5-溴-1，3-环己二烯＞3-溴环己烯＞溴代环己烷。

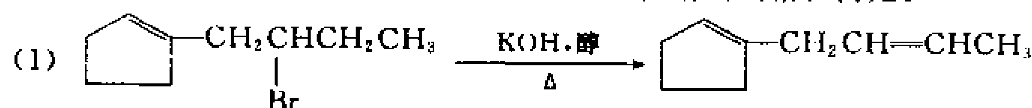
【例 2.6.2】 2-甲基-2-氯丁烷、2-甲基-2-溴丁烷和 2-甲基-2-碘丁烷分别与甲醇钠作用时，以不同速率生成由 2-甲基-2-甲氧基丁烷、2-甲基-1-丁烯和 2-甲基-2-丁烯所组成的相同混合物。请解释以上实验事实。

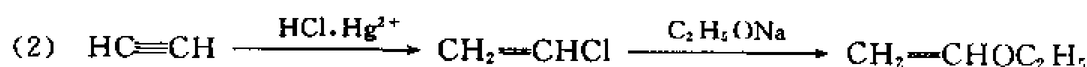
【答】 C—Cl、C—Br和C—I 键的键能分别为 338.9kJ/mol、284.5kJ/mol、213.4kJ/mol，键能不同反应速率就不同。

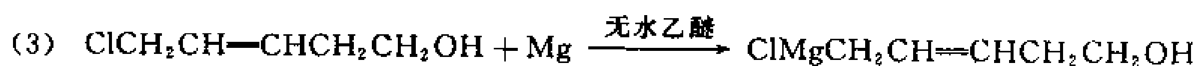
3 种卤代烃在甲醇钠的作用下都是按 S_N1 和 E_1 反应历程进行，因而得到相同组成的混合物。

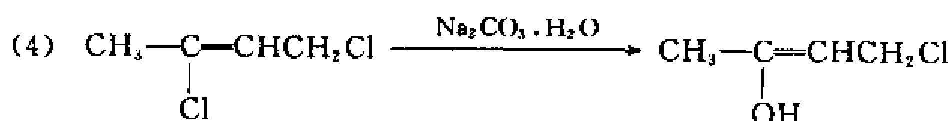


【例 2.6.3】 下列各步反应中有无错误？若有，请指出错在何处。

(1) 

(2) 

(3) 

(4) 

【答】

(1) 有错，主要产物应得共轭二烯烃 —CH═CHCH$_2$CH$_3$

(2) 第二步反应有错。因为 CH$_2$═CHCl 为乙烯型卤代烃，不易发生亲核取代反应。

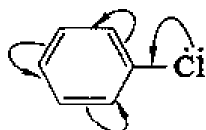
(3) 有错。因为制备 Grignard 试剂时，不能有含活泼氢的物质存在，而该反应物中有

—OH ，得不到预期的产物。

(4) 有错。因为烯丙位氯原子更活泼，产物应为 $CH_3—\underset{\substack{|\\Cl}}{C}=CHCH_2OH$。

【例 2.6.4】 氯苯、氯化苄、氯乙烯和 3-氯-1-丙烯在化学性质上有何异同？为什么？

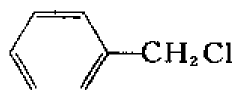
【答】 氯苯与氯乙烯结构相似：

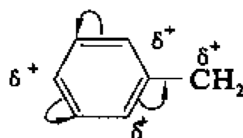


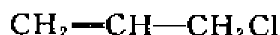


由于分子中氯原子的未共用电子对所处的 p 轨道与双键中的 π 轨道发生 p,π 共轭，使 C—Cl 键结合得牢固，因而氯原子不活泼。例如，与 $AgNO_3$ 的醇溶液不起反应；在 Friedel-Crafts 反应中不能作为烷基化试剂使用；与OH^-、OR^-、NH_3、CN^-等亲核试剂一般不发生反应，不容易生成 Grignard 试剂。

氯化苄与 3-氯-1-丙烯的结构相似，它们的活性较高，容易发生亲核取代反应，无论 S_N1 还是 S_N2 都比卤代烷活泼，尤其是 S_N1 反应。









在 S_N1 反应中，氯化苄离解生成苄基正离子，亚甲基上空的 p 轨道与苯环上的 π 轨道从侧面相互交盖，形成 p,π 共轭体系，π 电子发生离域，使苄基正离子的正电荷得到分散，能量较低较稳定，因此容易生成。烯丙基正离子与苄基正离子相似。

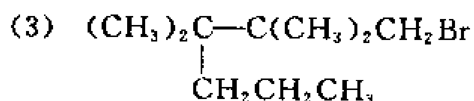
2.6.4 习题及参考答案

7. 卤代烃

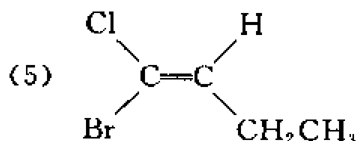
7.1 用系统命名法命名下列各化合物：

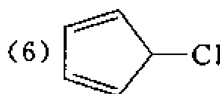
(1) 

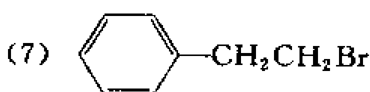
(2) 

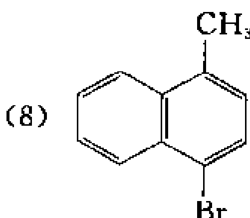
(3) 

(4) 

(5) 

(6) 

(7) 

(8) 

【答】

(1) 2-甲基-4-氯丁烷

(2) 2-甲基-4,4-二溴己烷

(3) 2,2,3,3-四甲基-1-溴己烷

(4) 4-溴-2-戊烯

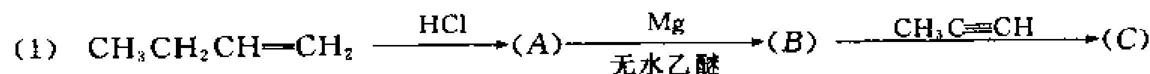
(5) (Z)-1-氯-1-溴-1-丁烯

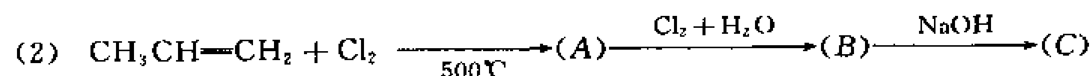
(6) 5-氯-1,3-环戊二烯

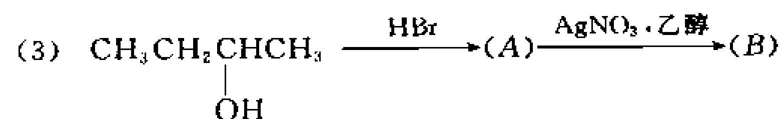
(7) 1-苯基-2-溴乙烷(β-溴乙苯)

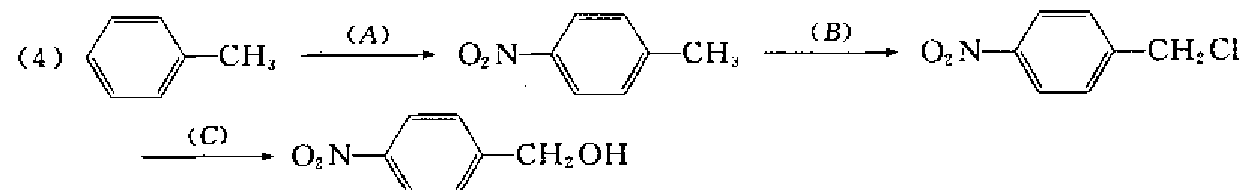
(8) 4-溴萘-1-甲基

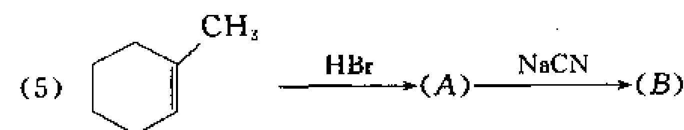
7.2 完成下列各反应式:

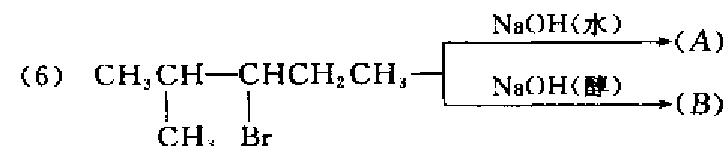


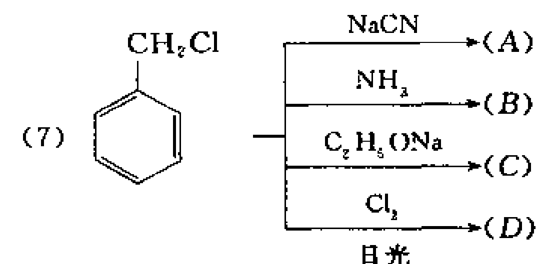




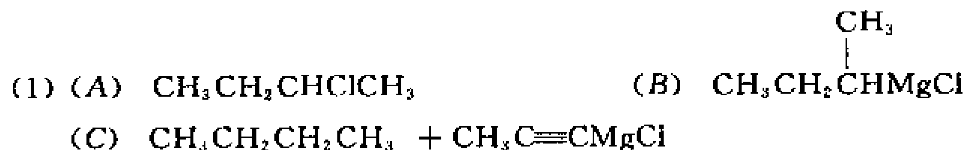


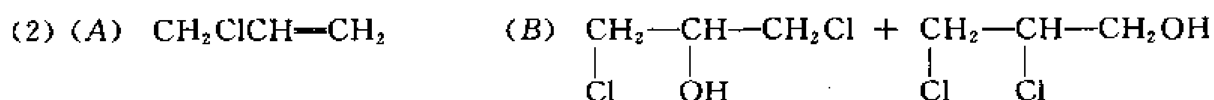


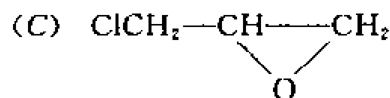


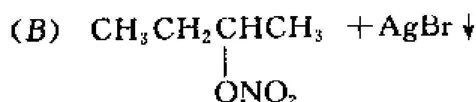


【答】

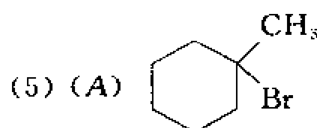
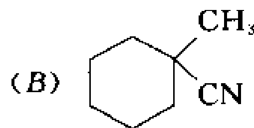


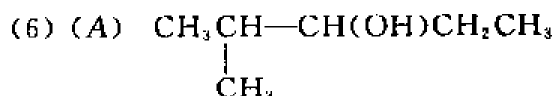


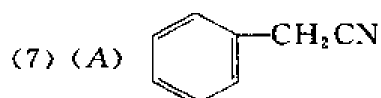
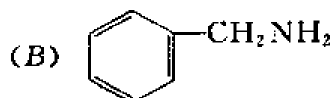
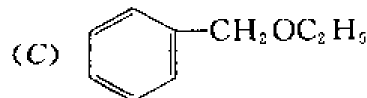


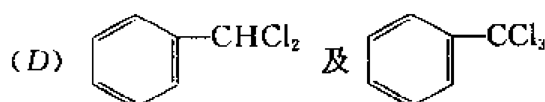
(3)  

(4)   

(5)  

(6)  

(7)   



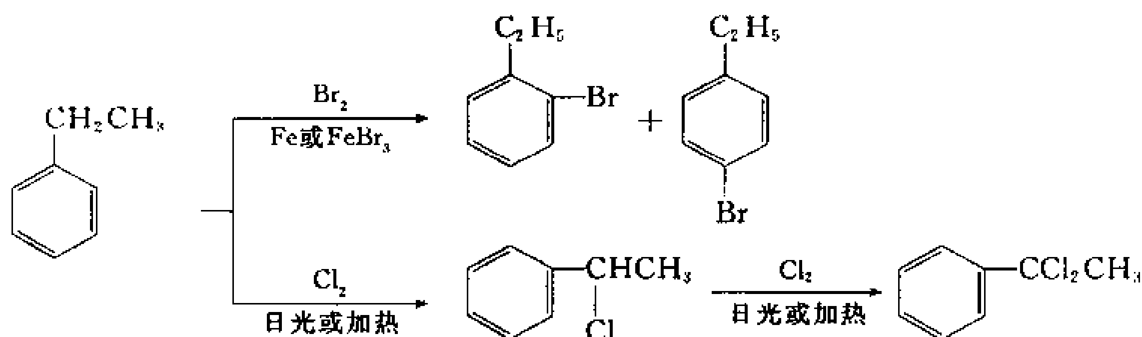
7.3 根据所学过的内容，总结制备卤代烃有哪些方法？并举例说明。

【答】 在所学的内容中，制备卤代烃有如下 3 种方法：

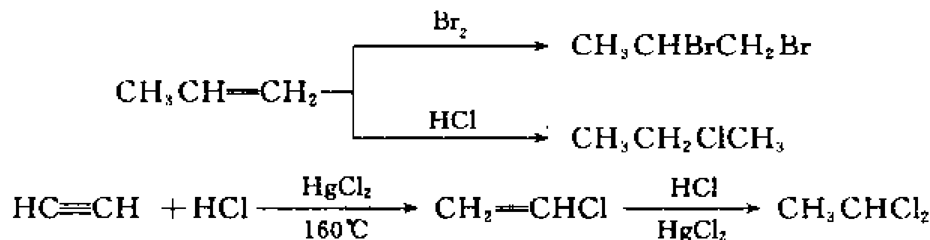
(1) 烷烃卤代，例如：

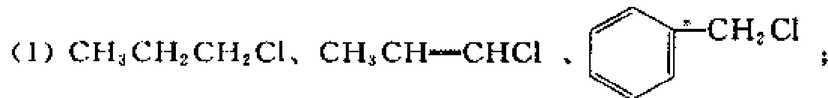


(2) 芳烃卤代（包括苯环和侧链上），例如：



(3) 不饱和烃与卤素或卤化氢加成。例如：





7.4 用化学方法区别下列各组化合物：

(1) $CH_3CH_2CH_2Cl$、$CH_3CH=CHCl$、苄基氯（$C_6H_5CH_2Cl$）；

(2) 对氯甲苯、苄基氯和 β-氯乙苯；

(3) 1-溴-1-戊烯、3-溴-1-戊烯和 4-溴-1-戊烯。

【答】

(1) 首先在三者中加入溴的四氯化碳稀溶液，褪色者为 $CH_3CH=CHCl$；然后把不褪色者再用硝酸银的乙醇溶液试验，能立即产生白色沉淀者为 $C_6H_5-CH_2Cl$，加热后才出现沉淀者为 $CH_3CH_2CH_2Cl$。

(2) 在三者中分别加入硝酸银的乙醇溶液，立即产生白色沉淀者为苄基氯，加热后才产生白色沉淀者为 β-氯乙苯。不出现沉淀者为对氯甲苯。

(3) 在三者中分别加入硝酸银的乙醇溶液，立即出现黄色沉淀者为 3-溴-1-戊烯，加热后才出现沉淀者为 4-溴-1-戊烯，无沉淀出现者为 1-溴-1-戊烯。

7.5 卤代烷与 NaOH 在水与乙醇的混合物中进行反应，指出下列哪些属于 S_N2 机理，哪些属于 S_N1 机理？

(1) 产物的构型完全转变；

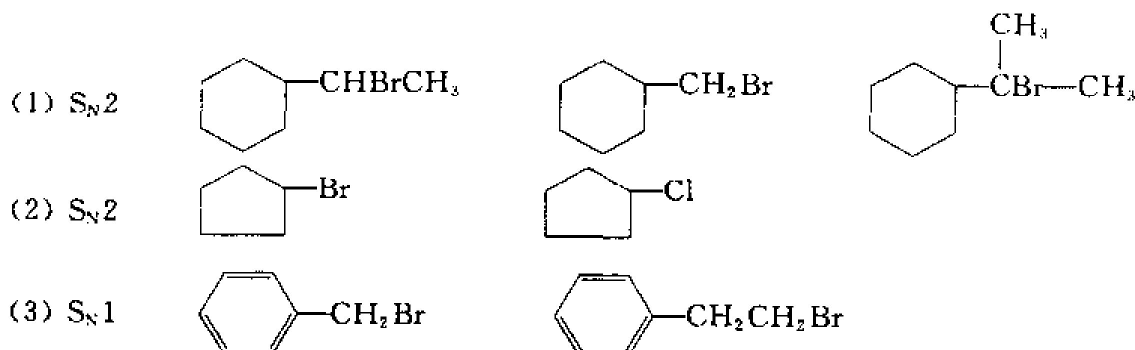
(2) 碱浓度增加，反应速率加快；

(3) 叔卤代烷的反应速率大于仲卤代烷的反应速率；

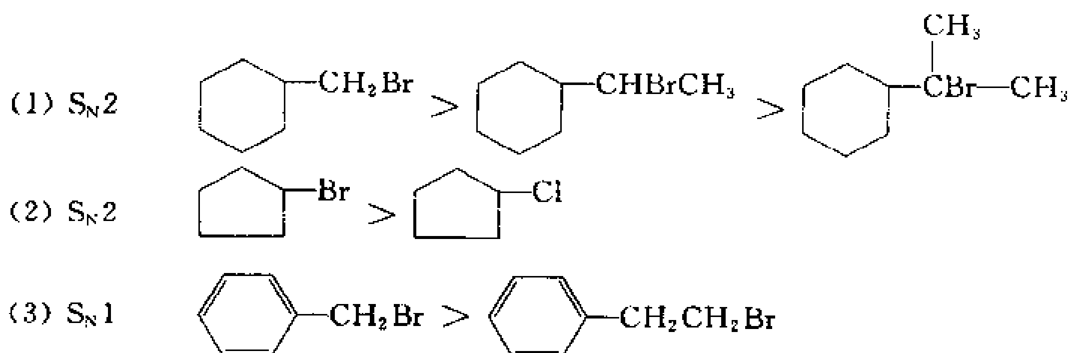
(4) 增加溶剂的含水量，反应速率明显加快。

【答】 (1) S_N2 (2) S_N2 (3) S_N1 (4) S_N1

7.6 请比较下列各组化合物进行反应时的速率：



【答】



7.7 合成下列各化合物。

(1) 2-氯丙烷⟶1-氯丙烷；

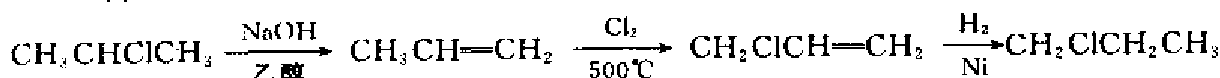
(2) 乙烯⟶1,1,2-三溴乙烷和氯乙烯；

(3) 甲苯⟶ $Cl-C_6H_4-CH_2Cl$；

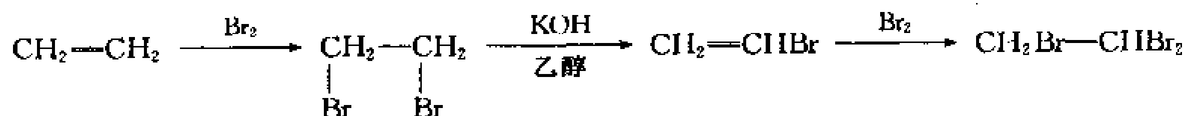
(4) 1-溴丙烷⟶2-溴丙烷和异丙醇。

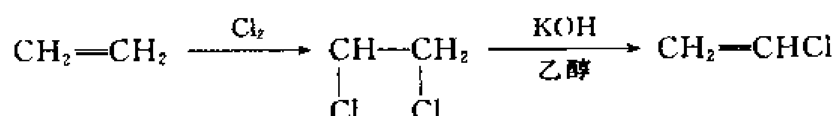
【答】

(1) 2-氯丙烷⟶1-氯丙烷

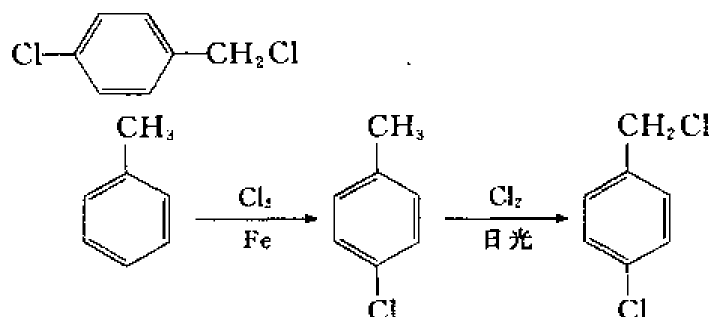


(2) 乙烯⟶1,1,2-三溴乙烷和氯乙烯

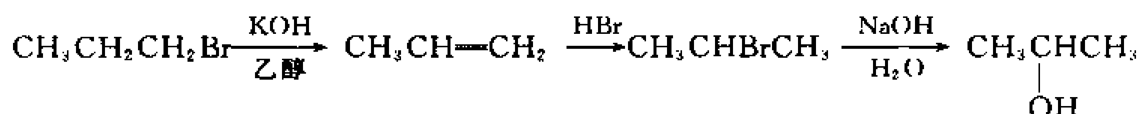




(3) 甲苯⟶ Cl-⟨苯环⟩-CH_2Cl

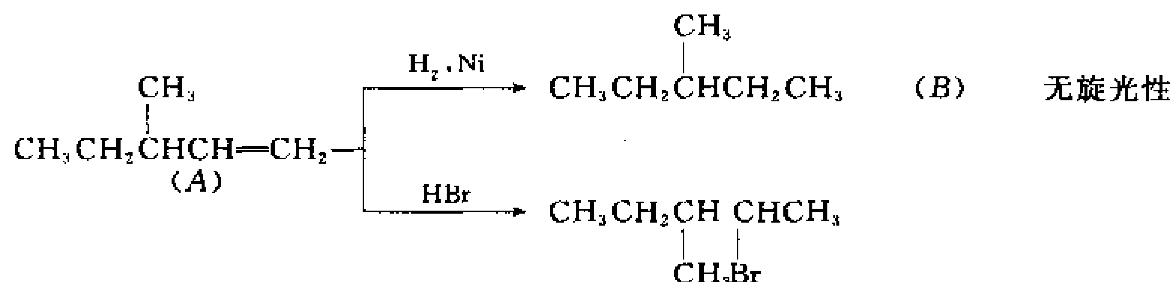


(4) 1-溴丙烷⟶2-溴丙烷和异丙醇



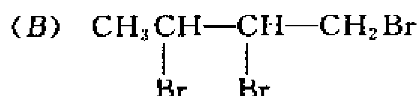
7.8 某开链烃(*A*)的分子式为 C_6H_{12}，具有旋光性，加氢后生成相应的饱和烃(*B*)。(*A*)与氢溴酸反应生成 $C_6H_{13}Br$。试写出(*A*)、(*B*)的构造式和各步反应式，并指出(*B*)有无旋光性。

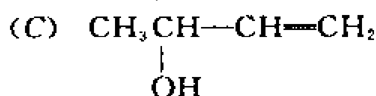
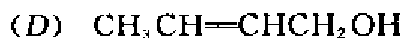
【答】

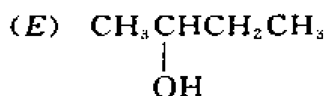


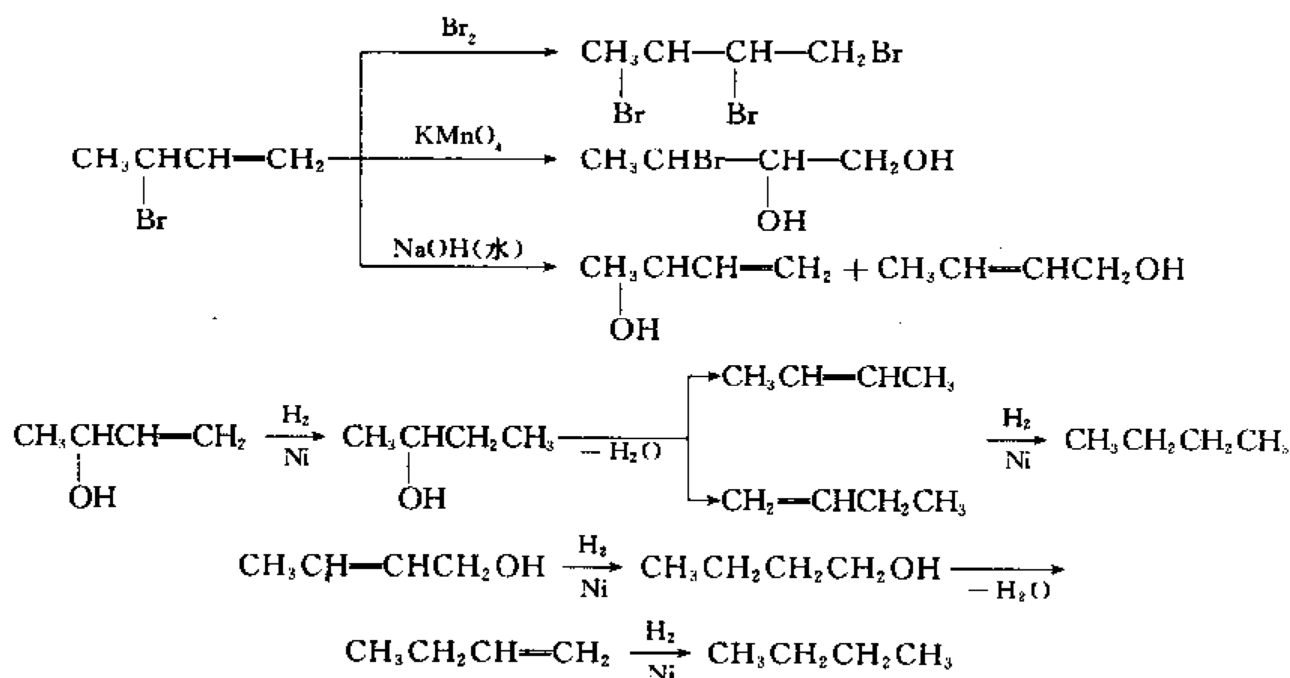
7.9 某化合物(*A*)与溴作用生成含有 3 个卤原子的化合物(*B*)。(*A*)能使高锰酸钾溶液褪色，生成含有一个溴原子的 1,2-二醇。(*A*)很容易与氢氧化钠溶液作用生成(*C*)和(*D*)；(*C*)和(*D*)氢化后分别生成 2 种互为异构体的饱和一元醇(*E*)和(*F*)。(*E*)比(*F*)更容易脱水，(*E*)脱水后产生 2 个异构体化合物，(*F*)脱水后仅产生一种化合物，这些脱水产物都能被还原成丁烷。写出(*A*)、(*B*)、(*C*)、(*D*)、(*E*)、(*F*)的构造式和各步反应式。

【答】 各化合物的构造式为：

(A) 　　(B) 

(C) 　　(D) 

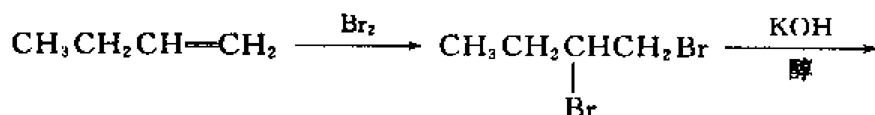
(E) 　　(F) 



7.10 某化合物(A)分子式为 C_4H_8，加溴后产物经用氢氧化钾的醇溶液加热生成分子式为 C_4H_6 的化合物(B)，(B)能和硝酸银的氨溶液作用生成沉淀。试推测(A)和(B)的构造式，并写出有关反应式。

【答】 化合物的构造式为：

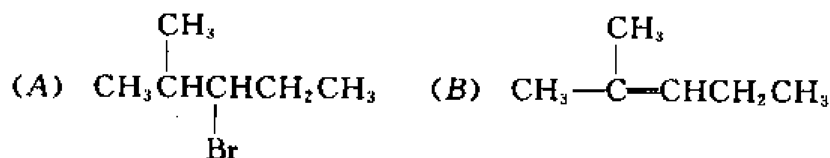
(A) 　　(B) 

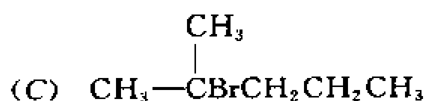


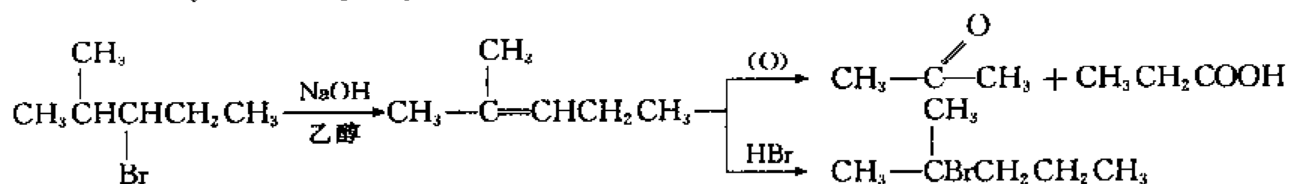


7.11 某卤代烃 $C_6H_{13}Br$(A)与氢氧化钠醇溶液作用生成 C_6H_{12}(B)，(B)经氧化后得到 CH_3COCH_3(丙酮)和 CH_3CH_2COOH(丙酸)；(B)与溴化氢作用则得到(A)的异构体(C)。据此推出(A)、(B)、(C)的构造式，并写出有关反应式。

【答】 各化合物的构造式为：







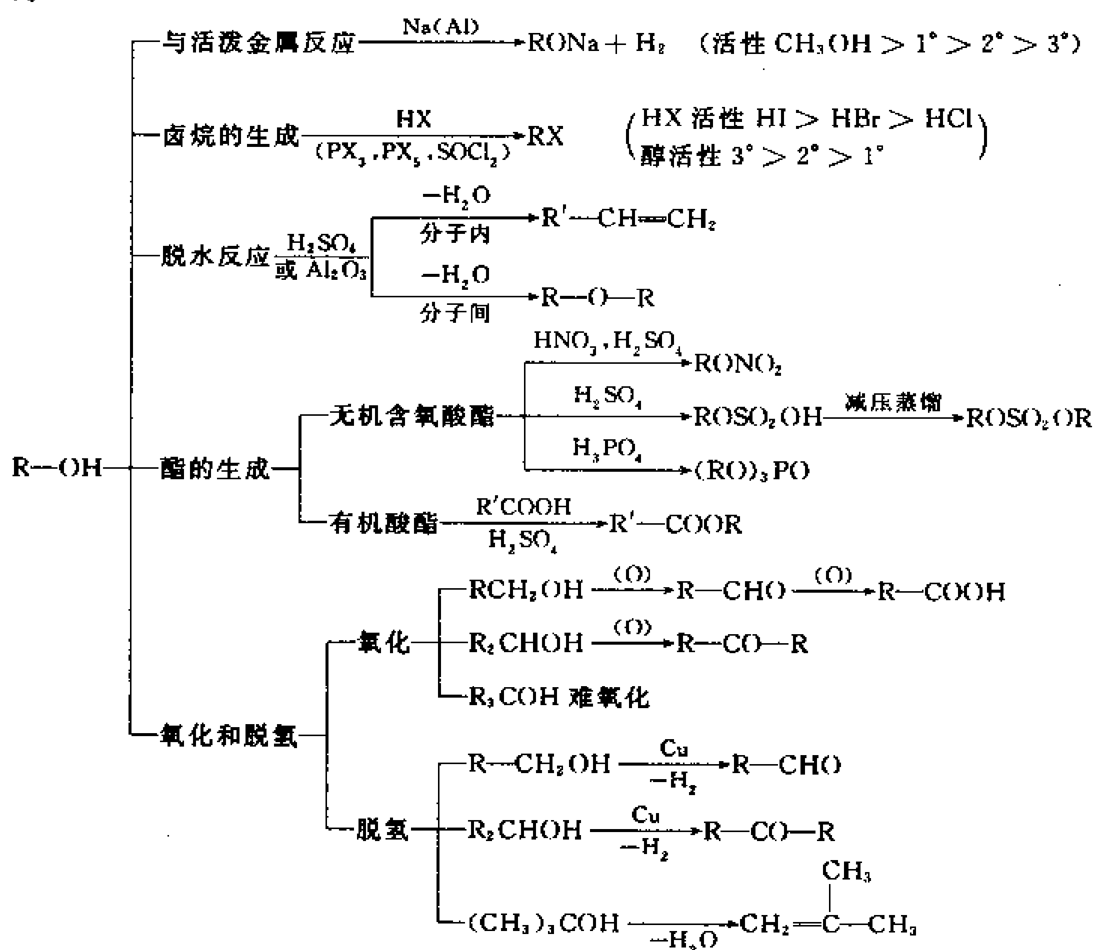
2.7 醇、酚、醚

2.7.1 基本内容和重点要求

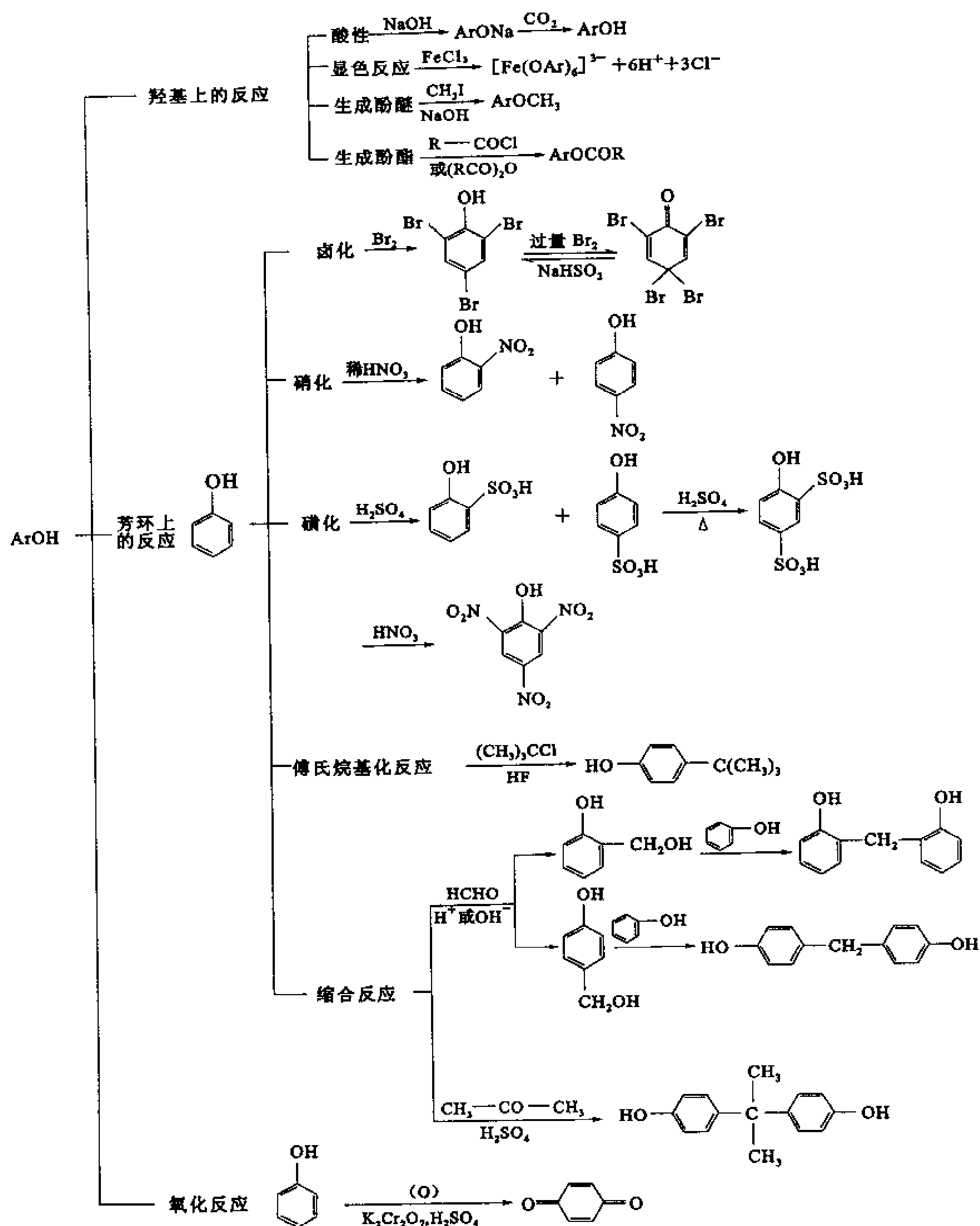
(1) 醇、酚、醚的结构、分类和异构现象；
(2) 醇、酚、醚的化学性质；
(3) 环氧乙烷的开环反应。
重点掌握醇、酚、醚的化学性质；醇的氢键对其物理性质（沸点、水溶性）的影响。

2.7.2 醇、酚、醚的化学性质图解

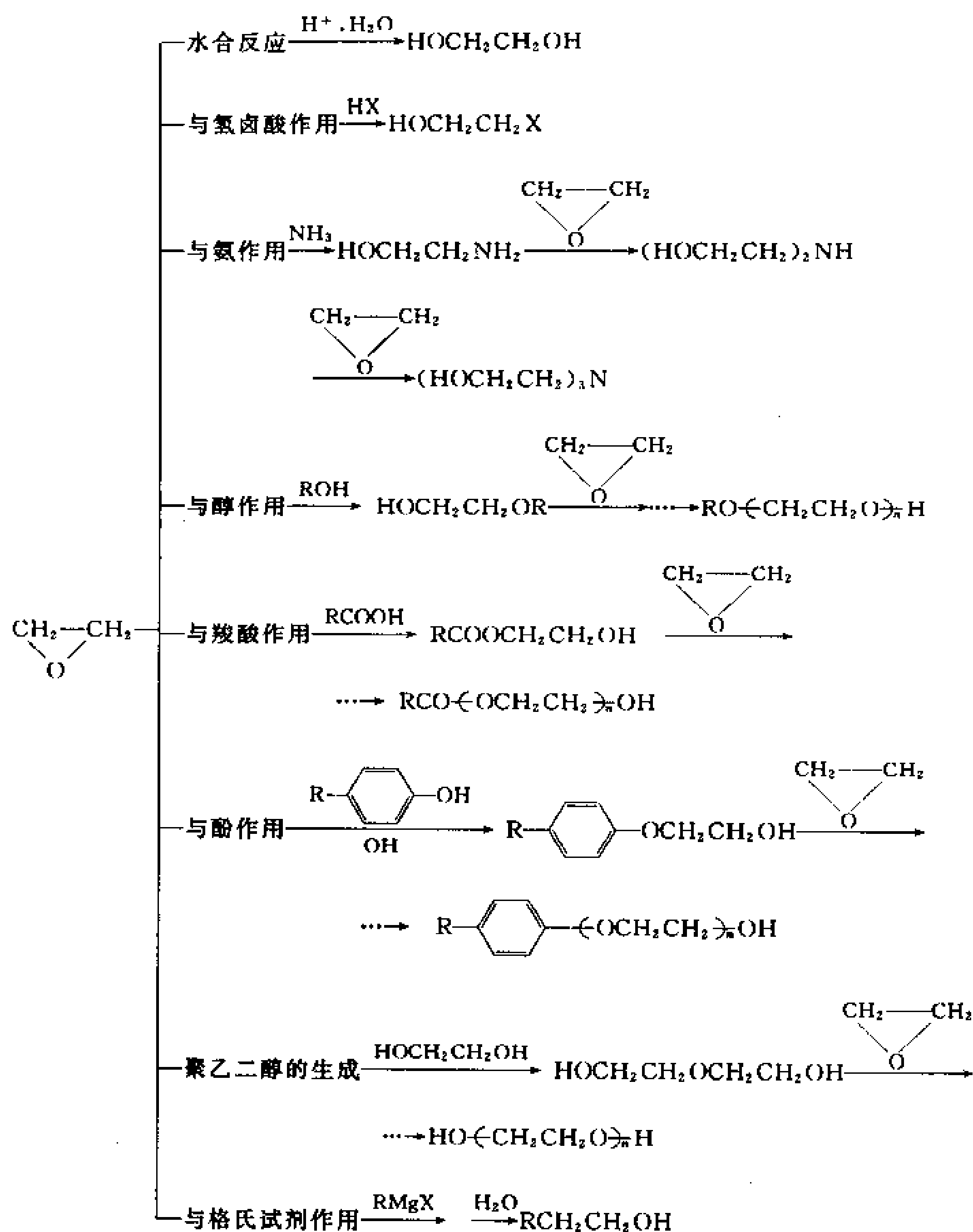
(1) 醇



（2）酚

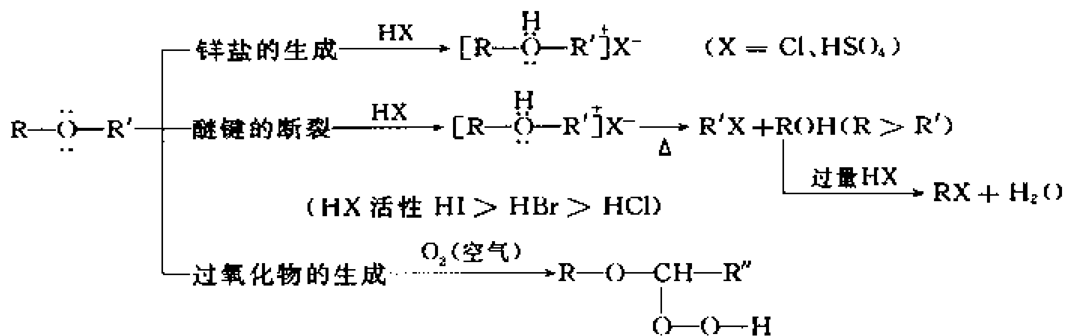

ArOH
羟基上的反应
酸性 NaOH ArONa CO₂ ArOH
显色反应 FeCl₃ [Fe(OAr)₆]³⁻ +6H⁺+3Cl⁻
生成酚醚 CH₃I NaOH ArOCH₃
生成酚酯 R—COCl 或(RCO)₂O ArOCOR
芳环上的反应
卤化 Br₂
过量 Br₂
NaHSO₃
硝化 稀HNO₃
磺化 H₂SO₄
H₂SO₄ Δ
HNO₃
傅氏烷基化反应 (CH₃)₃CCl HF
缩合反应
HCHO H⁺或OH⁻
CH₃—CO—CH₃ H₂SO₄
氧化反应 (O) K₂Cr₂O₇,H₂SO₄

(3) 环氧乙烷



水合反应
H⁺, H₂O
HOCH₂CH₂OH
与氢卤酸作用
HX
HOCH₂CH₂X
与氨作用
NH₃
HOCH₂CH₂NH₂
(HOCH₂CH₂)₂NH
(HOCH₂CH₂)₃N
与醇作用
ROH
HOCH₂CH₂OR
与羧酸作用
RCOOH
RCOOCH₂CH₂OH
与酚作用
OH
OCH₂CH₂OH
聚乙二醇的生成
HOCH₂CH₂OH
HOCH₂CH₂OCH₂CH₂OH
与格氏试剂作用
RMgX
H₂O
RCH₂CH₂OH

(4) 醚



2.7.3 解题示例

【例 2.7.1】 回答下列问题:

(1) 为什么金属钠可用于除去苯中所含的微量水分,但不宜用于除去乙醇中所含的微量水分?

(2) 为什么制备 Grignard 试剂时,用作溶剂的乙醚不但要除尽水分,而且还必须除尽可能残留的乙醇?

(3) 浓的 HBr 水溶液与乙醇反应可得到溴乙烷,但浓的 NaBr 水溶液却不能与乙醇反应。为什么?

【答】

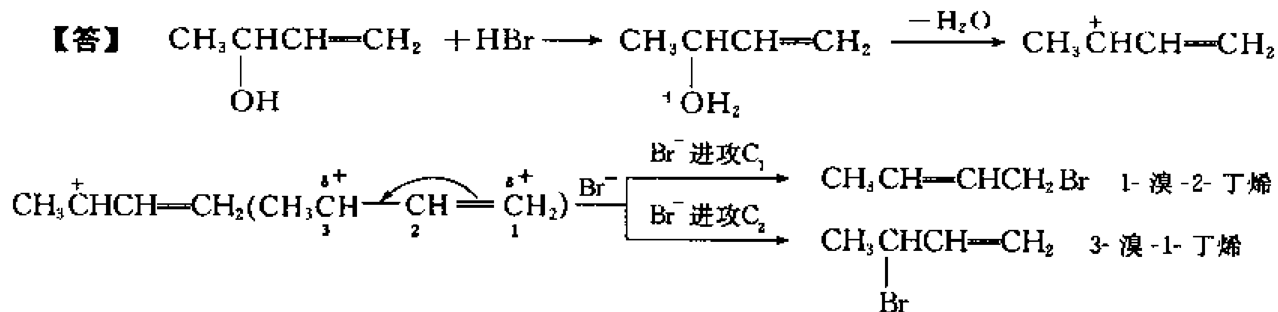
(1) 乙醇会与金属钠反应。

(2) Grignard 试剂会被含活泼氢的乙醇分解。

(3) 浓的 HBr 水溶液的 H^+ 可将乙醇质子化,而在浓 NaBr 水溶液中乙醇不能质子化。

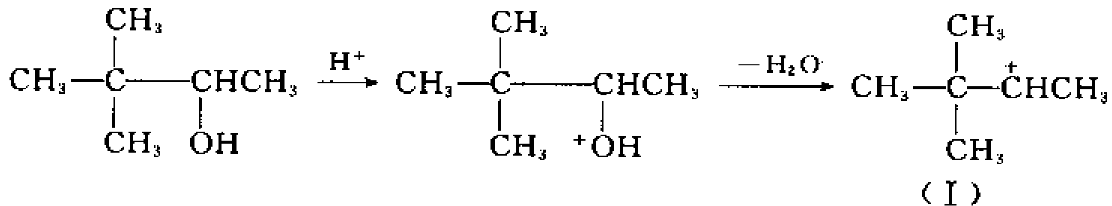
【例 2.7.2】 当 HBr 水溶液与 3-丁烯-2-醇反应时,除生成 3-溴-1-丁烯外,还有 1-溴-2-丁烯。试用反应机理解释实验结果。

【答】

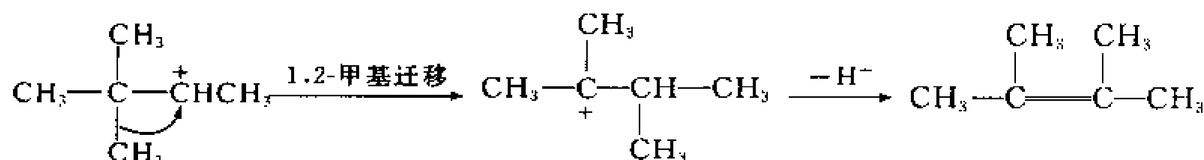


【例 2.7.3】 3,3-二甲基-2-丁醇在质子酸中脱水,主要产物是 2,3-二甲基-2-丁烯。试用反应机理解释这一实验事实。

【答】 在醇的脱水反应中,羟基是离去基团。在酸催化下形成质子酸后,羟基更容易离去,生成仲碳正离子中间体(Ⅰ)。

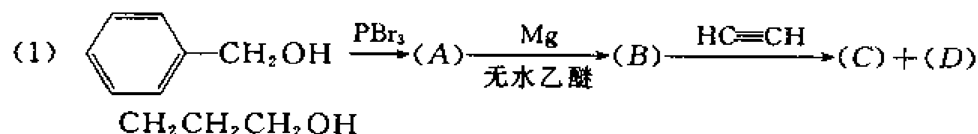


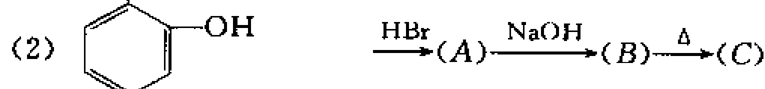
中间体（Ⅰ）发生甲基 1,2-迁移，得到更稳定的叔碳正离子中间体（Ⅱ），后者消除 β-H 生成烯烃。在消除 β-H 时，按照 Saytzeff 规则主要得到双键碳原子上烷基较多的烯烃。

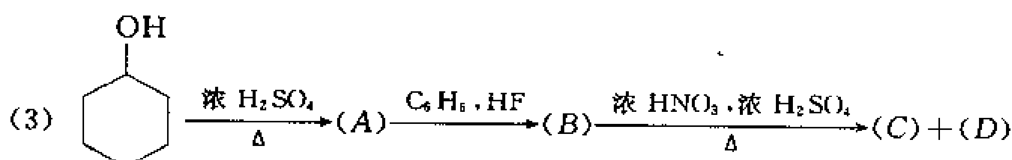


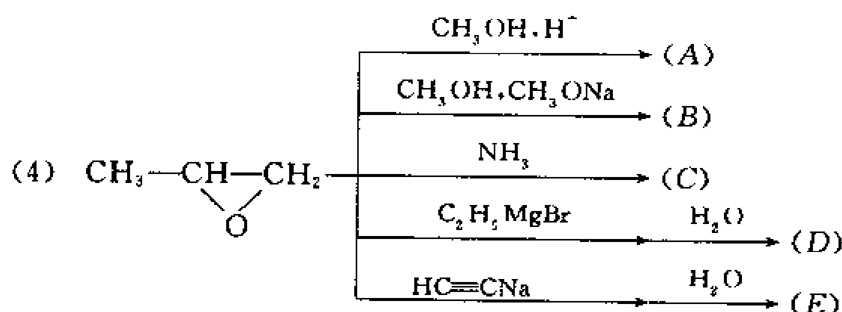
2,3-二甲基-2-丁烯

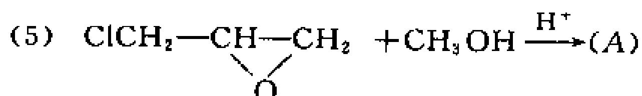
【例 2.7.4】 完成下列各反应式：

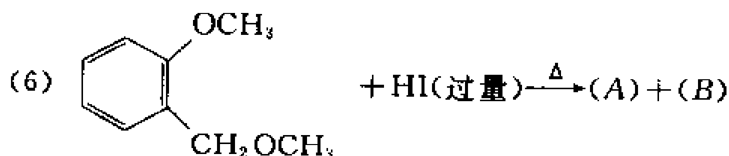
(1) 

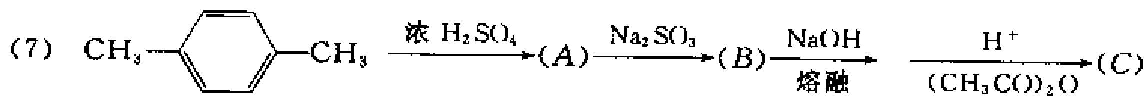
(2) 

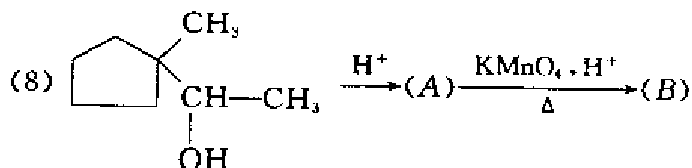
(3) 

(4) 

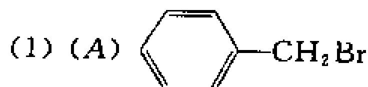
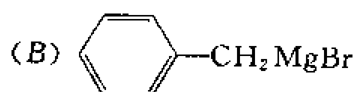
(5) 

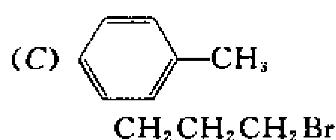
(6) 

(7) 

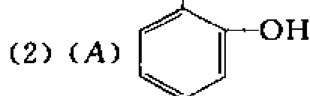
(8) 

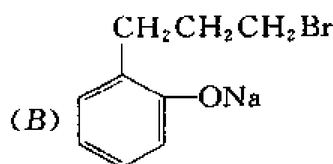
【答】

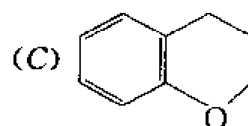
(1) (A)  (B) 

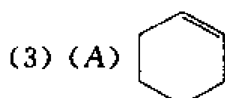
(C) 

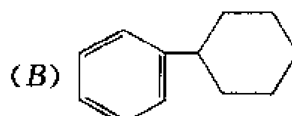
(D) 

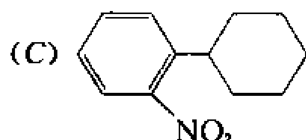
(2) (A) 

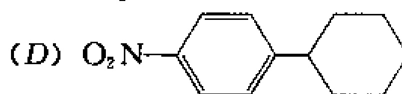
(B) 

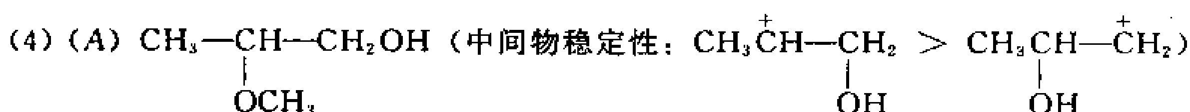
(C) 

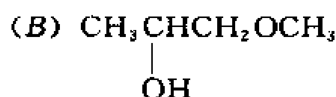
(3) (A) 

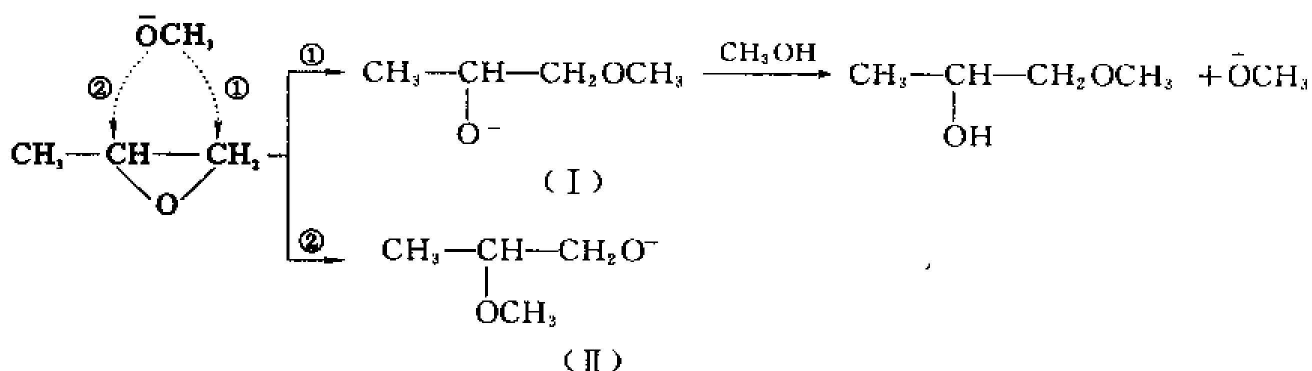
(B) 

(C) 

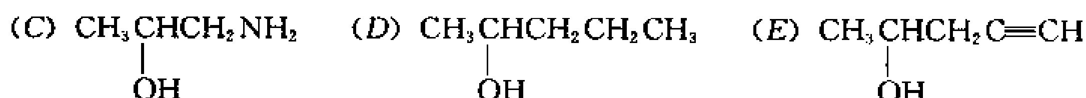
(D) 

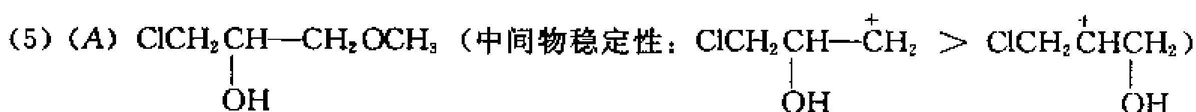
(4) 

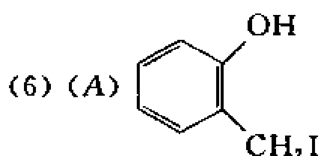
(B) 



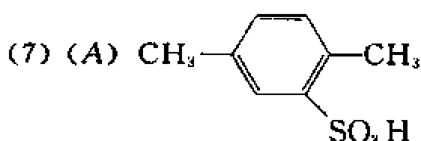
按①进行，反应发生在空间阻碍较小的位置，氧负离子中间体(Ⅰ)较(Ⅱ)容易生成，反应按(Ⅰ)途径进行

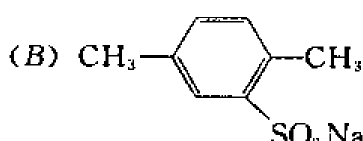


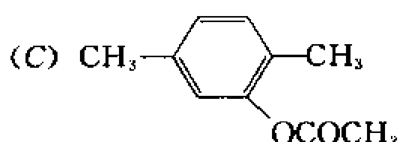
(5) 

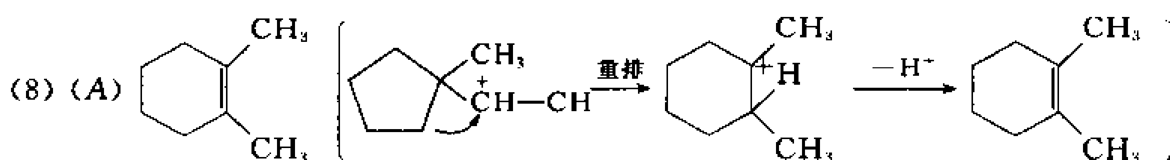
(6) (A) 

(B) 

(7) (A) 

(B) 

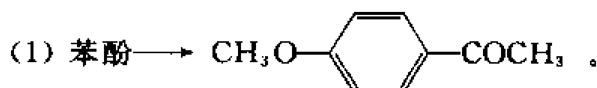






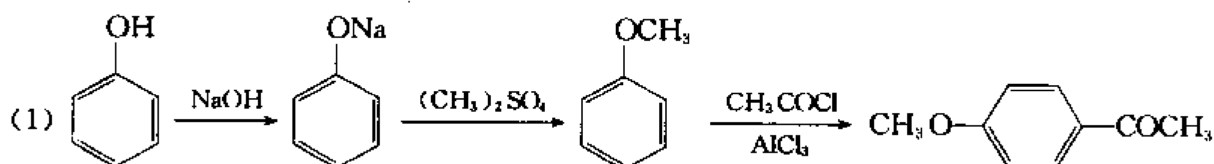
$(B)CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_2COCH_3$

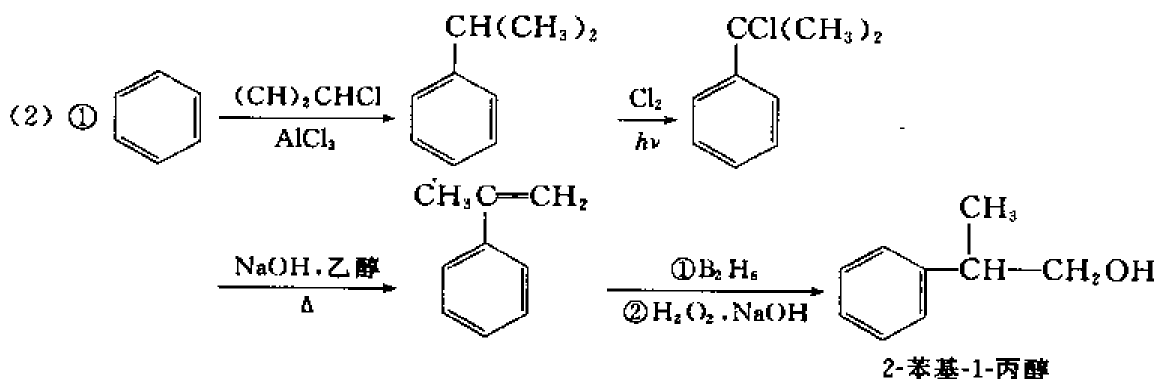
【例 2.7.5】 从指定原料出发合成下列各化合物(无机试剂任选)：



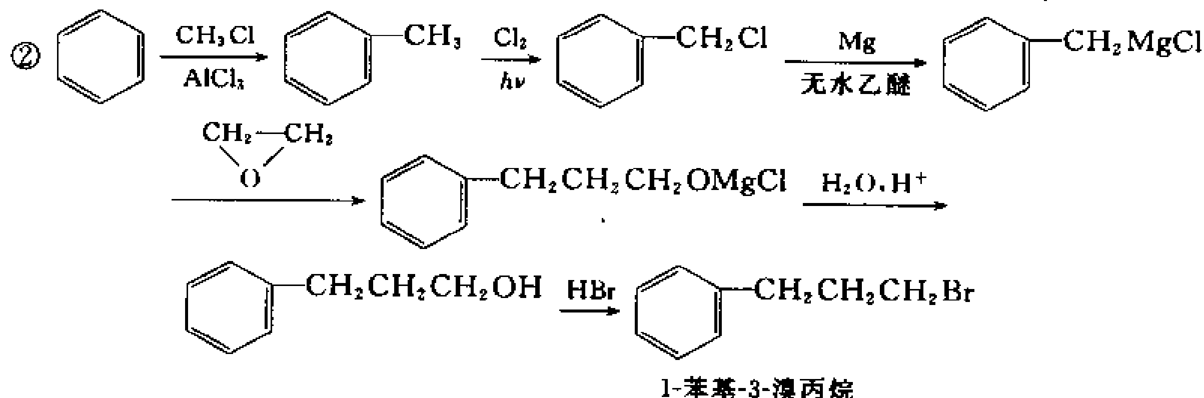
(2) 苯和 3 个碳原子以下有机物合成：①2-苯基-1-丙醇；②1-苯基-3-溴丙烷。

【答】 通常解答有机化学合成题的方法有两种。一种是从已给的原料出发，通过有机反应逐步转变为所需要的化合物(也称为目标化合物)。这种方法一般用于目标化合物比较简单，反应步骤不太多的情况。另一种方法称为逆向分析法，即从目标化合物开始，通过"切断"和倒推的方法，以得到简单的起始原料。这种合成的逆向分析途径也称为反合成分析，这种方法尤其适用在复杂有机化合物的合成上。





2-苯基-1-丙醇

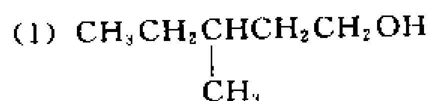


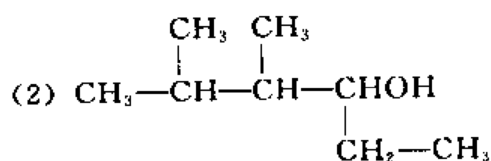
1-苯基-3-溴丙烷

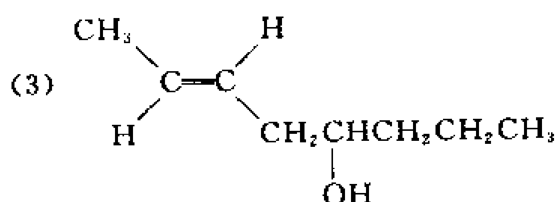
2.7.4 习题及参考答案

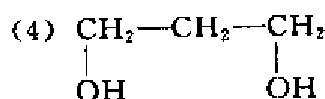
8. 醇、酚、醚

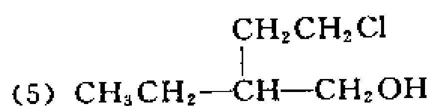
8.1 用系统命名法命名下列各化合物:

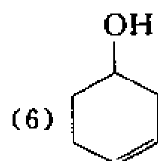
(1) 

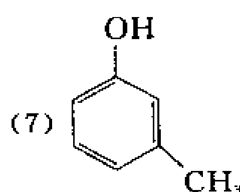
(2) 

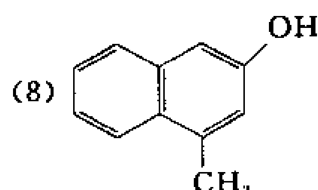
(3) 

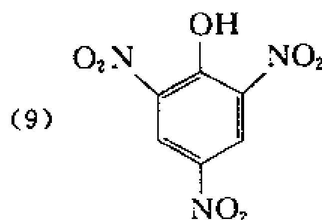
(4) 

(5) 

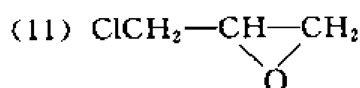
(6) 

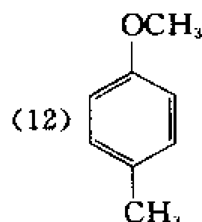
(7) 

(8) 

(9) 

(10) 

(11) 

(12) 

【答】

(1) 3-甲基-1-戊醇	(2) 4,5-二甲基-3-己醇	(3) (E)-6-辛烯-4-醇
(4) 1,3-丙二醇	(5) 2-乙基-4-氯-1-丁醇	(6) 3-环己烯-1-醇
(7) 3-甲苯酚	(8) 4-甲基-2-萘酚	(9) 2,4,6-三硝基苯酚
(10) 甲乙醚	(11) 3-氯-1,2-环氧丙烷	(12) 对甲苯甲醚

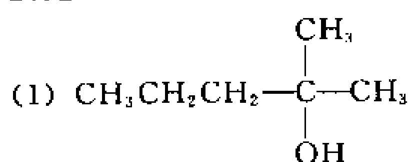
8.2 写出下列各化合物的构造式:

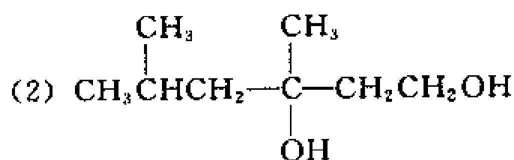
(1) 2-甲基-2-戊醇　　(2) 3,5-二甲基-1,3-己二醇　　(3) 2-甲氧基环己醇

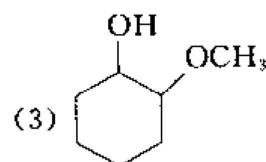
(4) 对羟基苯磺酸　　(5) 2,4-二硝基苯酚　　(6) 异丙醚

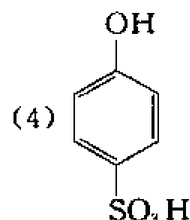
(7) 三乙醇胺　　(8) 季戊四醇

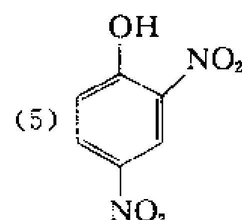
【答】

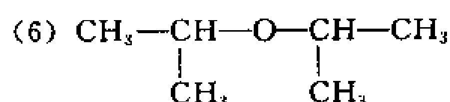
(1) 

(2) 

(3) 

(4) 

(5) 

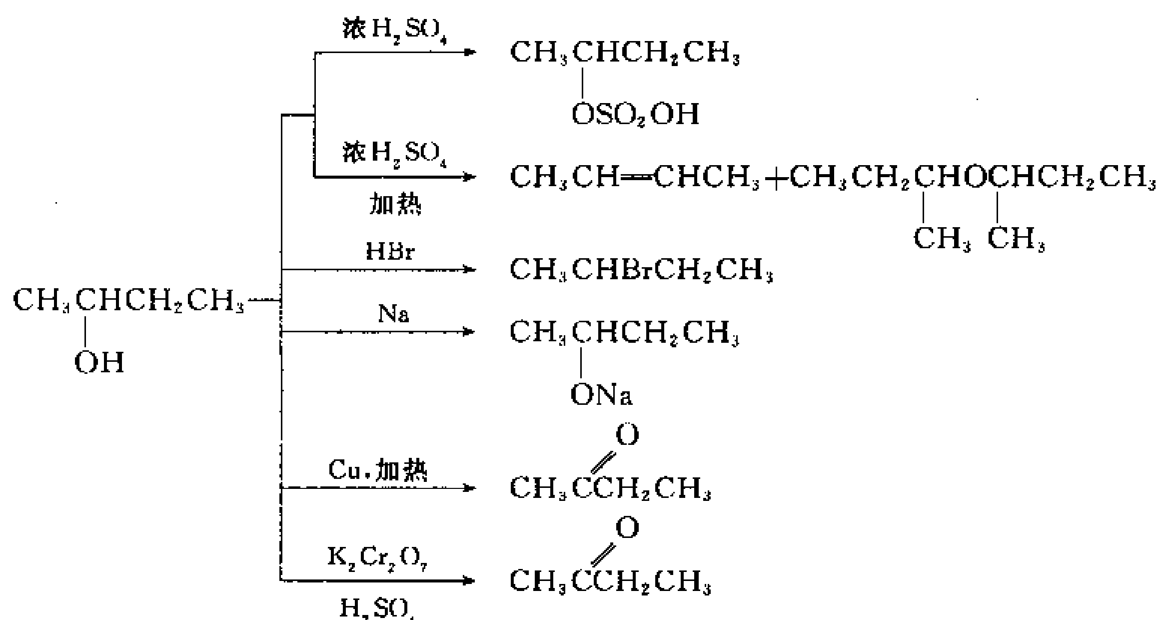
(6) 

(7) $(HOCH_2CH_2)_3N$　　(8) $C(CH_2OH)_4$

8.3　写出 2-丁醇与下列各试剂作用的产物：

(1) 浓 HSO_4　(2) HBr　(3) Na　(4) Cu,加热　(5) $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4

【答】



8.4　下列两组化合物与卢卡斯(Lucas)试剂反应，按其反应速率排列成序：

(1) 2-丁醇、烯丙醇、正丙醇；

(2) 苄醇、对甲基苄醇、对硝基苄醇。

【答】 按反应速率由快到慢的排列顺序为：

(1) 烯丙醇>2-丁醇>正丙醇；

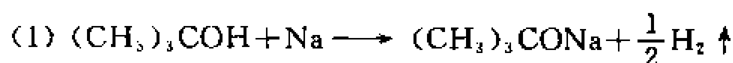
(2) 对甲基苄醇＞苄醇＞对硝基苄醇。

8.5 在叔丁醇中加入金属钠，当钠被消耗后，在反应混合物中加入溴乙烷，这时可以得到 $C_6H_{14}O$ 的化合物；如果在乙醇与金属钠反应的混合物中加入 2-甲基-2-溴丙烷，则有气体产生，在留下的混合物中仅有一种有机物——乙醇。

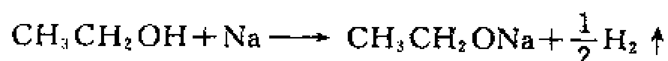
据此：(1) 写出所有的反应方程式；

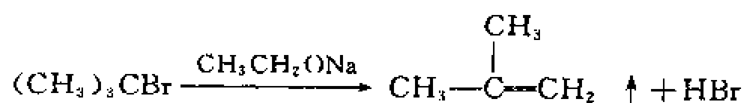
(2) 解释这两个实验结果为什么不同？

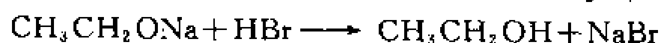
【答】





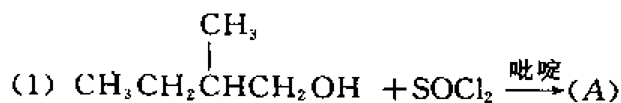


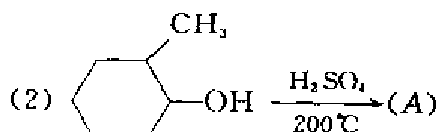


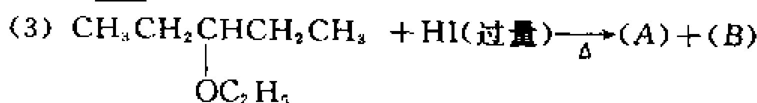


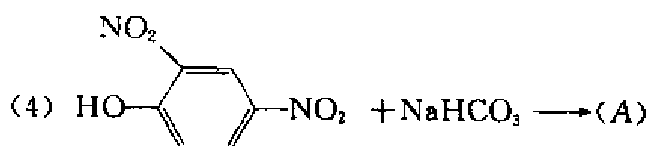
(2) 这两个反应都是卤代烷与醇钠的作用，根据卤代烷构造的不同有取代(成醚)和消除(成烯)两个竞争反应。在前一个实验中，伯卤代烷以取代反应为主，生成醚 $C_6H_{14}O$；而在后一个实验中，叔卤代烷在强碱(醇钠)作用下只发生消除反应生成烯烃(气体)，留下了乙醇。

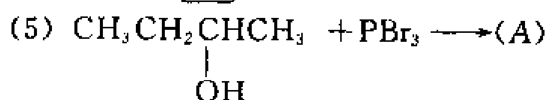
8.6 写出下列反应的主要产物：

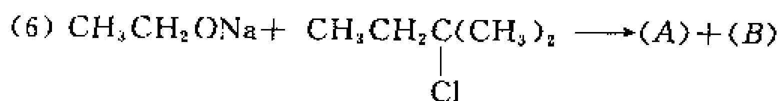


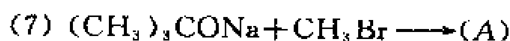




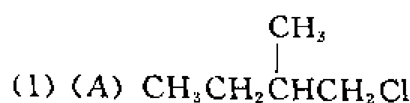






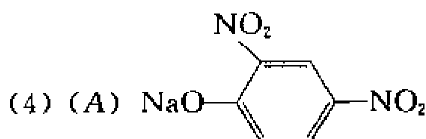


【答】





(3) (*A*) CH_3CH_2I (*B*) $CH_3CH_2CHICH_2CH_3$

(4) (*A*)  (5) (*A*) $CH_3CH_2CHBrCH_3$

(6) (*A*) $CH_3—CH═C(CH_3)_2$ (*B*) CH_3CH_2OH

(7) (*A*) $CH_3OC(CH_3)_3$

8.7 用化学方法区别下列各组化合物：

(1) $CH_3OCH═CH_2$，$CH_2═CHOCH_2CH_2OH$ ，$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2—CH}—CH_3$

(2) $CH_2═CH—CH_2OH$，$CH_3CH_2CH_2OH$，$CH_3CH_2CH_2Br$

(3) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$，$(CH_3)_3COH$，$(CH_3)_2CHOH$

(4) 苄醇、邻甲苯酚、苯甲醚

(5) 丙醇、烯丙醇、丙炔醇

(6) 苯甲醚、甲苯、苯酚、1-苯基乙醇

【答】

(1) 首先用溴的四氯化碳稀溶液试验各物，不发生褪色者为1,2-环氧丙烷；然后对能使溴的四氯化碳溶液褪色的两者再分别加入1～2粒绿豆大小的金属钠，发生反应，放出气体者为 $CH_2═CHOCH_2CH_2OH$ ，不作用者为 $CH_3OCH═CH_2$。

(2) 首先加入稀的溴水试验各物，能使溴水褪色者为 $CH_2═CH—CH_2OH$ ；然后对不能使溴水褪色的两者分别加入1～2粒绿豆大小的金属钠，能够立即发生反应，并放出气体者为正丙醇，不作用者为正丙基溴。

(3) 在三者中分别加入卢卡斯试剂试验，立即出现浑浊者为$(CH_3)_3COH$；在10min内出现浑浊者为$(CH_3)_2CHOH$；1h不作用，加热后才出现浑浊者为 $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$。

(4) 首先用稀的氢氧化钠溶液试验，能溶于稀的氢氧化钠溶液者为邻甲苯酚；然后在不与氢氧化钠溶液作用的两者加入1～2粒绿豆大小的金属钠，发生反应并有气体冒出者为苄醇，不反应者为苯甲醚。

(5) 首先在三者中分别加入稀的溴水，不褪色者为丙醇；然后对褪色的两者再用硝酸银的氨溶液试验，能够生成白色炔化物者为丙炔醇，无此现象者为烯丙醇。

(6) 首先在四者中用绿豆大小的金属钠试验，发生反应并冒出气体者为苯酚、1-苯基乙醇，不作用者为苯甲醚、甲苯，这样便分成了两组；然后在苯酚、1-苯基乙醇中分别加入稀的氢氧化钠溶液，溶于氢氧化钠溶液者为苯酚，不反应者为1-苯基乙醇；在苯甲醚、甲苯中分别加入高锰酸钾溶液，加热后出现褪色者为甲苯，无此现象者为苯甲醚。

8.8 比较下列各化合物的酸性强弱，并解释之。

苯酚、2,4-二硝基苯酚、对硝基苯酚、间硝基苯酚、对甲氧基苯酚、对甲苯酚。

【答】 酸性由强到弱的次序为：

2,4-二硝基苯酚＞对硝基苯酚＞间硝基苯酚＞苯酚＞对甲苯酚＞对甲氧基苯酚。

硝基是拉电子基，使苯环上电子云密度降低，致使酚羟基中的氢较易以质子形式离解，生成的苯氧负离子也较稳定，因而酸性增强。并且硝基处在邻、对位时起着诱导、共轭效应，作用

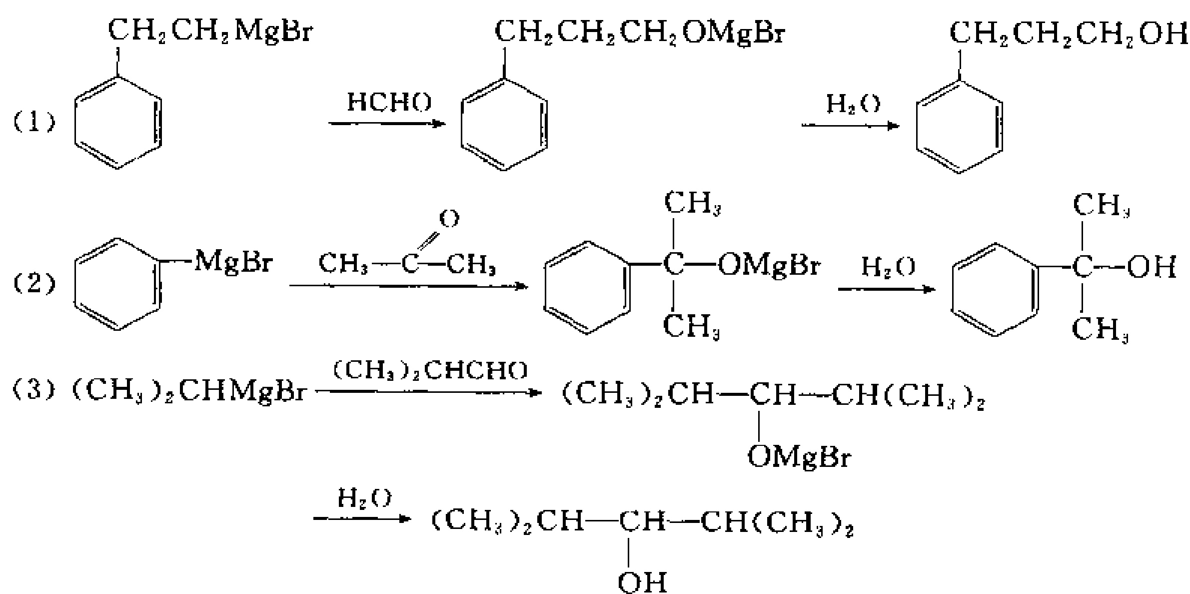
较强；在间位时只有诱导效应，而无共轭效应，所起作用较弱。显而易见，硝基数目越多，其作用就越强。

甲基和对甲氧基都是推电子基，使苯环上的电子云密度升高，致使酚羟基上的氢较难离解，从而酸性减弱。又因甲氧基的推电子能力强于甲基，因此对甲氧基苯酚的酸性显得最弱。

8.9 选择适当的醛、酮和格利雅(Grignard)试剂合成下列各化合物：

(1) 3-苯基-1-丙醇　　(2) 2-苯基-2-丙醇　　(3) 2,4-二甲基-3-戊醇

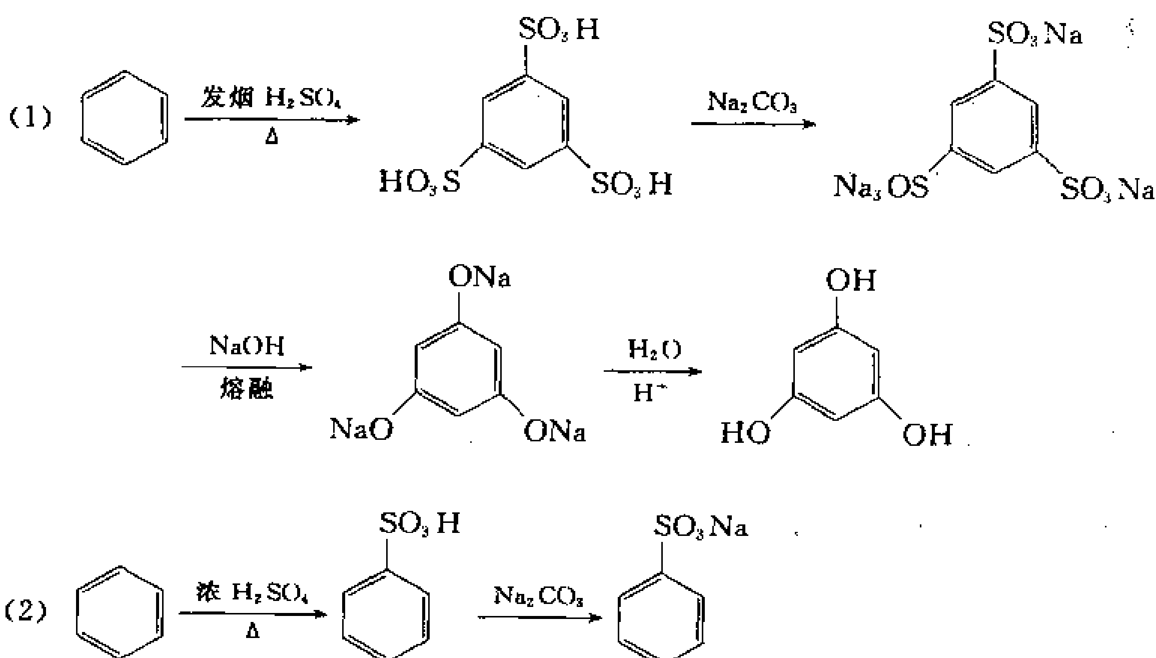
【答】

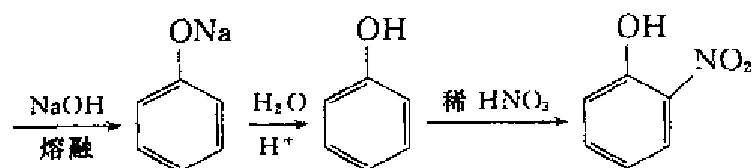


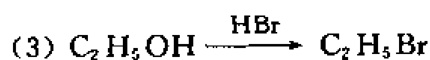
8.10 由苯、乙醇和必要的无机试剂合成下列各化合物：

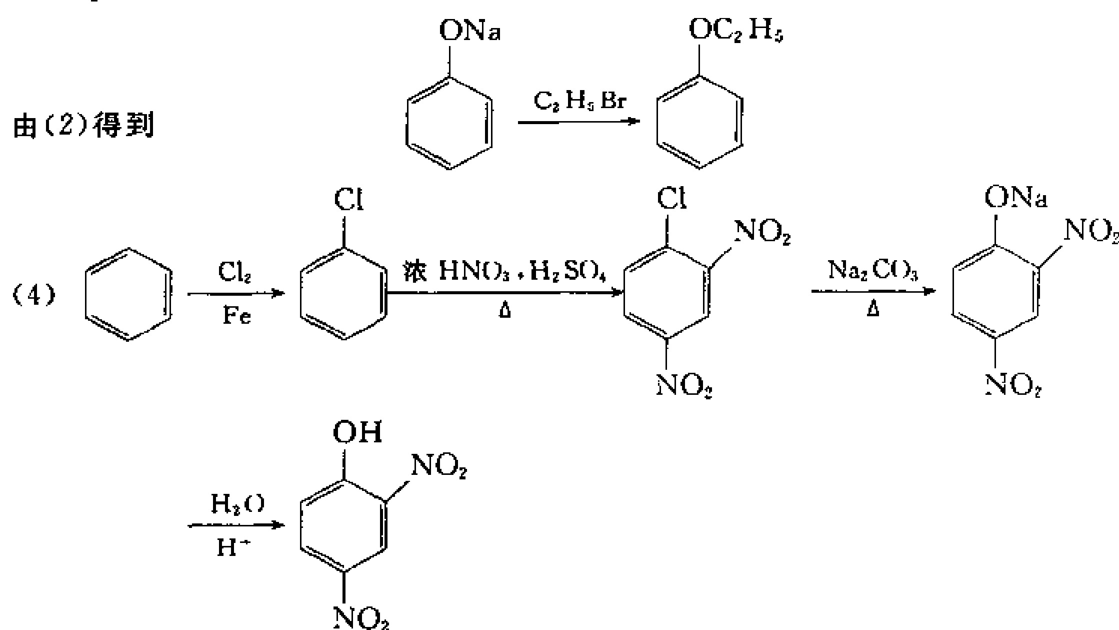
(1) 均苯三酚　　(2) 邻硝基苯酚　　(3) 苯乙醚　　(4) 2,4-二硝基苯酚

【答】





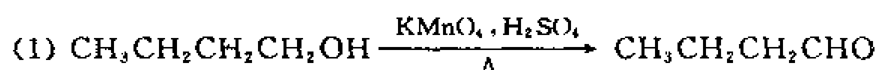


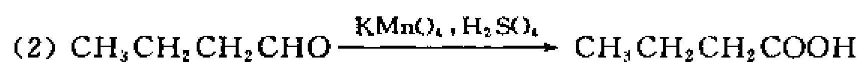


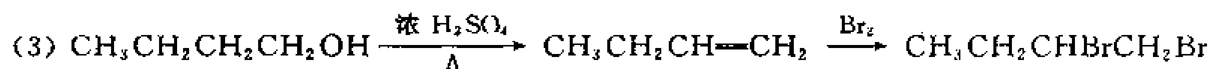
8.11 用正丁醇和必要的无机试剂合成下列各化合物：

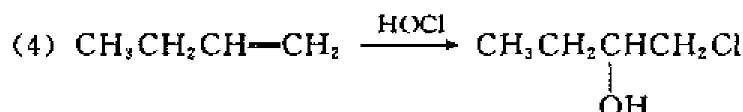
(1) 正丁醛	(2) 正丁酸	(3) 1,2-二溴丁烷
(4) 1-氯-2-丁醇	(5) 1-丁炔	(6)2-丁酮

【答】



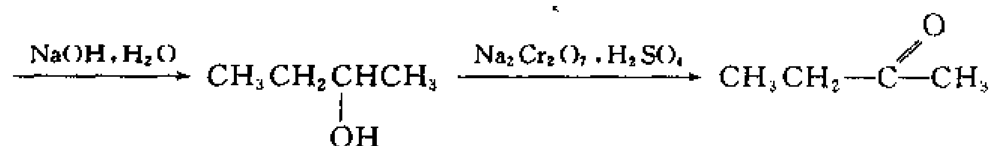








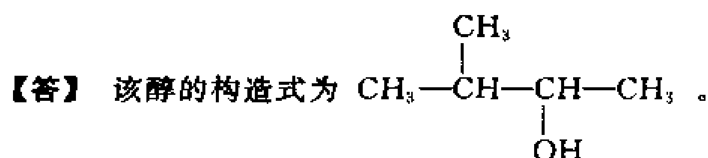




8.12 某醇 $C_5H_{11}OH$ 氧化后得一种酮，脱水则得一种烃；此烃氧化可生成另一种酮和另

一种羧酸。试推测该醇的构造式。

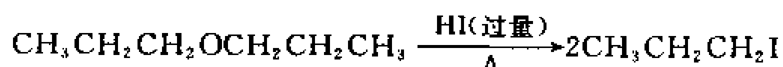
【答】 该醇的构造式为



8.13 某化合物分子式为 $C_6H_{14}O$，常温下不与金属钠作用，用过量的浓氢碘酸共热时生成碘代烷。此碘代烷与氢氧化银作用则生成丙醇。试推测此化合物的构造式，并写出有关的反应式。

【答】 该化合物的构造式为 $CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_3$。

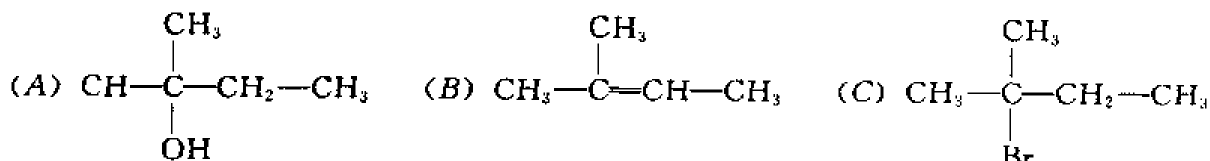
有关反应式如下：



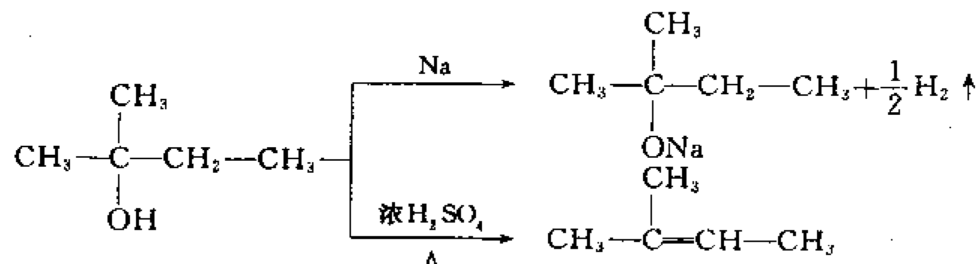


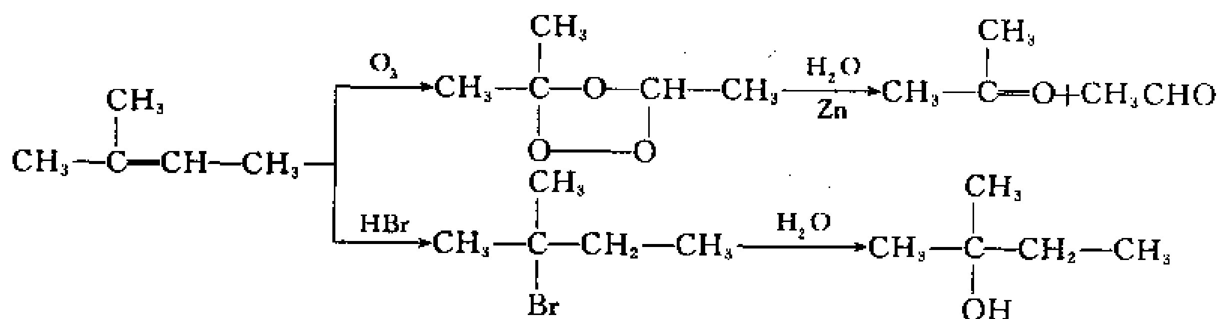
8.14 化合物(*A*)$C_5H_{12}O$，可与金属钠作用放出氢气，与浓硫酸共热时生成(*B*)C_5H_{10}；(*B*)经臭氧化作用后还原水解生成丙酮和乙醛。(*B*)与 HBr 作用得到化合物(*C*)$C_5H_{11}Br$；(C)水解后又可生成原来的化合物(*A*)。试推测(*A*)、(*B*)、(*C*)的构造式，并写出有关的反应式。

【答】



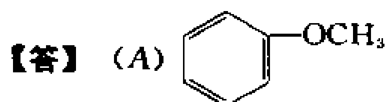
有关反应式如下：



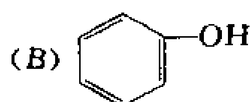


8.15　有一芳香族化合物(*A*)，分子式为 C_7H_8O，(*A*)与金属钠不反应，与浓氢碘酸反应生成化合物(*B*)和(*C*)。(*B*)能溶于 NaOH 溶液，并与 $FeCl_3$ 溶液作用呈紫色。(*C*)与硝酸银乙醇溶液作用，生成黄色碘化银。试写出(*A*)、(*B*)、(*C*)的构造式，并用反应式表示其变化过程。

【答】 (*A*)



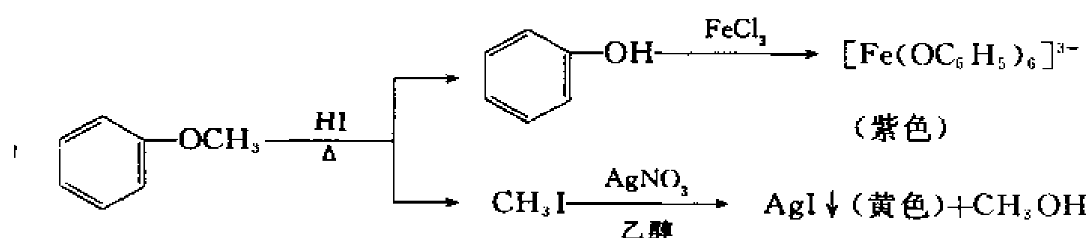
(*B*)



(*C*) CH_3I



有关反应式如下：



2.8　醛和酮

2.8.1　基本内容和重点要求

(1) 醛和酮的结构，α-H 的酸性；

(2) 醛和酮的化学性质；

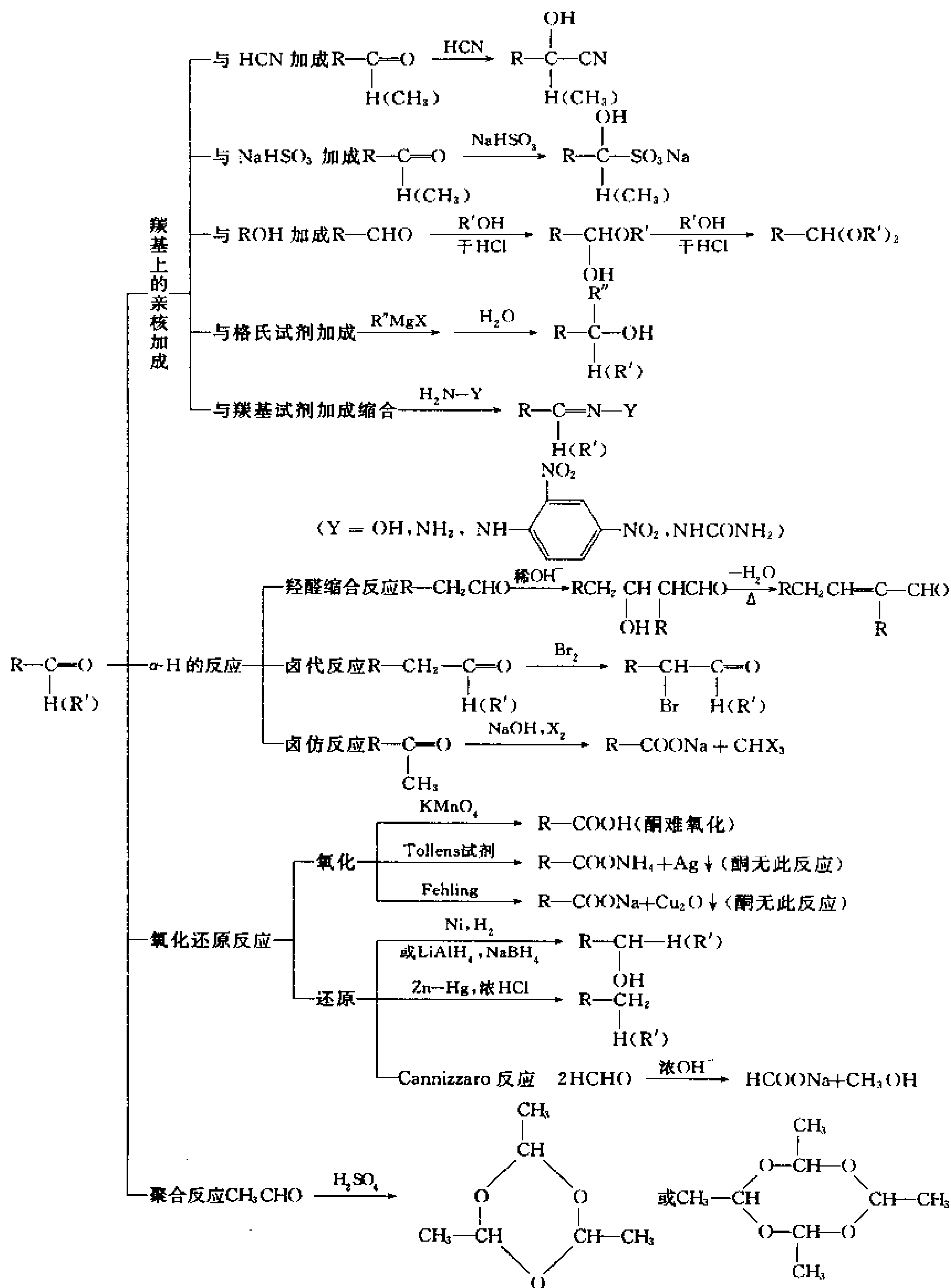
(3) 羰基亲核加成反应的类型和机理；

(4) 羟醛缩合反应、卤仿反应、康尼扎罗(Cannizzaro)反应的特点及用途。

重点要求掌握醛和酮的化学性质，比较它们的异同点及与其他类型有机化合物的关系；亲核加成反应与亲电加成反应的区别。

2.8.2　醛和酮的化学性质图解

(参见下页图解)


羰基上的亲核加成
与 HCN 加成 R—C=O (H(CH_3)) —HCN→ R—C(OH)(CN)—H(CH_3)
与 $NaHSO_3$ 加成 R—C=O (H(CH_3)) —$NaHSO_3$→ R—C(OH)(SO_3Na)—H(CH_3)
与 ROH 加成 R—CHO —R'OH / 干HCl→ R—CH(OH)OR' —R'OH / 干HCl→ R—CH$(OR')_2$
与格氏试剂加成 —R"MgX→ —H_2O→ R—C(R")(OH)—H(R')
与羰基试剂加成缩合 —H_2N—Y→ R—C=N—Y (H(R'))
(Y = OH, NH_2, NH—C_6H_3(NO_2)$_2$, $NHCONH_2$)
R—C=O (H(R'))
α-H 的反应
羟醛缩合反应 R—CH_2CHO —稀OH^-→ RCH_2CH(OH)CH(R)CHO —$-H_2O$ / Δ→ RCH_2CH=C(R)—CHO
卤代反应 R—CH_2—C(=O)—H(R') —Br_2→ R—CH(Br)—C(=O)—H(R')
卤仿反应 R—C(=O)—CH_3 —NaOH, X_2→ R—COONa + CHX_3
氧化还原反应
氧化
$KMnO_4$ → R—COOH (酮难氧化)
Tollens试剂 → R—$COONH_4$+Ag↓ (酮无此反应)
Fehling → R—COONa+Cu_2O↓ (酮无此反应)
还原
Ni, H_2 或$LiAlH_4$, $NaBH_4$ → R—CH(OH)—H(R')
Zn—Hg, 浓HCl → R—CH_2—H(R')
Cannizzaro 反应 2HCHO —浓OH^-→ HCOONa+CH_3OH
聚合反应 CH_3CHO —H_2SO_4→ (CHCH_3—O)$_3$ 或 (CHCH_3—O)$_4$

2.8.3 解题示例

【例 2.8.1】 简述醛和酮化学性质的异同点。

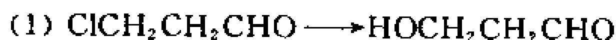
【答】 醛和酮的化学性质异同点见表 2.1。

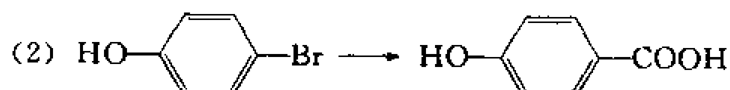
表 2.1 醛和酮的化学性质比较

反应类型	加成反应		氧化反应		还原反应	聚合反应	碘仿反应
反应试剂 / 反应物	$NaHSO_3$	(1) RMgX (2) H_3^+O	托伦试剂	斐林试剂	一般还原剂		$NaOH+I_2$
HCHO	✓	1°醇	✓	✓	甲醇	三聚或多聚	×
CH_3CHO	✓	2°醇	✓	✓	1°醇	三聚或四聚	✓
CH_3COCH_3	✓	3°醇	×	×	2°醇	×	✓
CH_3COR	✓	3°醇	×	×	2°醇	×	✓
CH_3COAr	×	3°醇	×	×	2°醇	×	✓
RCH_2COCH_2R'	×	3°醇	×	×	2°醇	×	×
(环己酮)(8 个碳以下)	✓	3°醇	×	×	2°醇	×	×

注：表中"✓"表示能够反应，"×"表示不能反应。

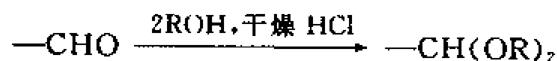
【例 2.8.2】 在完成下列反应时什么基团需要保护？为什么要保护？如何保护？





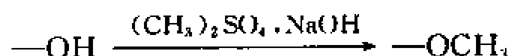
【答】

(1) 要使 —Cl 变为 —OH ，一般是在稀碱水溶液中反应。然而稀碱溶液能使具有 α-H 的醛发生缩合反应，因此在 —Cl 水解前必须先把醛基通过生成缩醛保护起来。



缩醛对碱性试剂稳定。待碱性水解后，再在稀的酸性水溶液中将缩醛水解又恢复原来的醛基。

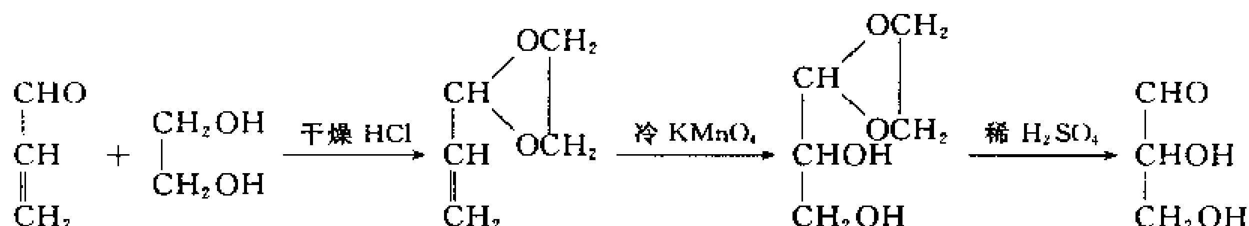
(2) 使 —Br 转变成 —COOH ，常采用 Grignard 试剂与 CO_2 反应引进 —COOH 。但 Grignard 试剂与含有活泼氢的基团如酚羟基等极易反应，因此在制备 Grignard 试剂之前必须先把酚羟基保护起来。通常采用成醚的方式保护羟基。例如：



因为醚对 Grignard 试剂稳定，当 —Br 转变成 —COOH 后，在酸性条件下加热，醚又分解成羟基。

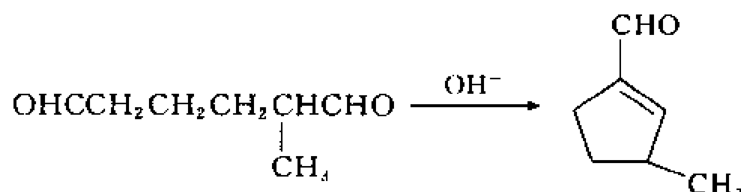
【例 2.8.3】 甘油醛 $HOCH_2—CH(OH)—CHO$ 通常是从丙烯醛的缩醛制得。试问应经过哪几步？为什么不能直接用丙烯醛来制备？

【答】 从丙烯醛制备甘油醛的步骤如下：

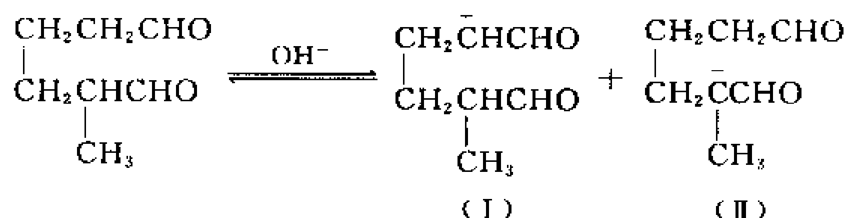


因醛基容易被氧化，故不能用丙烯醛直接氧化来制备。需先将醛基保护起来再进行氧化反应，最后用稀酸分解缩醛而得到产物。

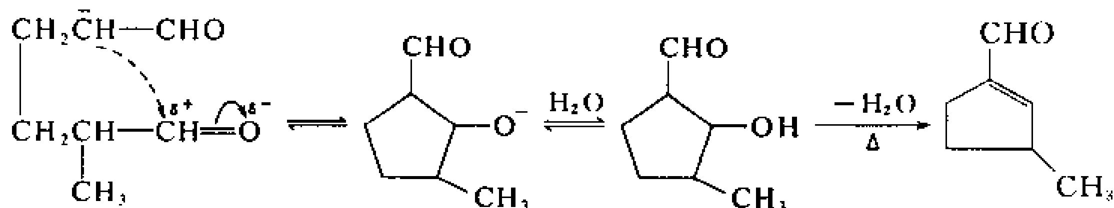
【例 2.8.4】 写出下列的反应机理：



【答】



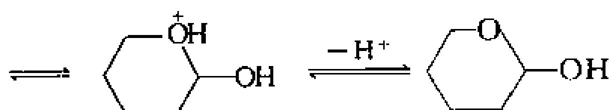
碳负离子（Ⅱ）存在 CH_3，不利负电荷的分散，碳负离子（Ⅰ）比（Ⅱ）稳定。分子内缩合通过中间体（Ⅱ）进行。



【例 2.8.5】 写出 $HOCH_2CH_2CH_2CHO \xrightarrow{\text{干燥 HCl}}$ (2-羟基四氢吡喃环) —OH 的反应机理。

【答】





【例 2.8.6】 写出分子式为 C_2H_4O 的构造式。

【答】 写构造式时，首先必须了解组成分子的各元素的化合价；其次根据分子式计算不饱和度，以此来推断化合物分子中是否有重键、链状、脂环或芳香环。

不饱和度常用 Δ 或 Ω 表示，计算公式如下：

$$\Delta=1+n_4-\frac{n_1-n_3}{2}$$

式中 n_1、n_2 和 n_3 分别代表分子中 1 价、3 价和 4 价元素的原子数。而 2 价元素的存在与否与分子的不饱和度计算无关。

不饱和度值及其含义见表 2.2。

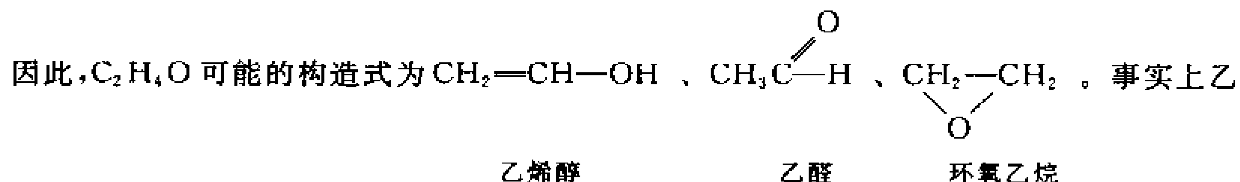
表 2.2 不饱和度值及其含义

Δ	含 义
0	链状的饱和化合物，无双键或环
1	1 个双键或 1 个环
2	①2 个双键；②2 个环；③1 个双键和 1 个环；④1 个叁键
3	①1 个叁键和 1 个双键；②3 个双键；③3 个环；④2 个双键和 1 个环 ⑤1 个双键和 2 个环；⑥1 个叁键和 1 个环
4	应考虑可能含有苯环

分子式 C_2H_4O 的不饱和度为：

$$\Delta=1+2-\frac{4-0}{2}=1$$

由表 2.2 可知，分子中应有 1 个双键或 1 个环。如果含 1 个双键，则构成分子的可能骨架是 C═C—O 或 C—C═O ；如果含有 1 个环，则骨架应为 C—C（与 O 成环）。



烯醇不稳定，很容易异构化为乙醛。所以 C_2H_4O 可能的构造式是乙醛和环氧乙烷，它们互为官能团异构体。

【例 2.8.7】 某化合物 $A(C_7H_{12})$，经催化加氢得到化合物 $B(C_7H_{14})$。A 臭氧化然后还原水解产生 $C(C_7H_{12}O_2)$，C 与托伦试剂作用生成 $D(C_7H_{12}O_3)$。D 用 NaOH+I_2 溶液作用得到碘仿和化合物 $E(C_6H_{10}O_4)$。D 用 Clemmensen 方法还原得到 3-甲基己酸。试推出 A、B、C、D、E 的构造式。

【答】 用化学方法推导有机化合物的构造式是一类综合性较强的问题，要根据大量的实

验事实，包括某些特性常数、一般的物理性质，尤其是对繁多的化学反应过程，加以综合分析、推敲、论证。因此解答这类问题可以在很大程度上衡量学生运用有机化学基本知识和有机反应以及逻辑推理的能力。解答这类问题应该注意如下 4 点：

① 彻底弄清题意，充分利用所提供的信息。

② 利用所给出的化学式计算出不饱和度，推测重键或环的数目。在具有高的碳氢比时，往往存在芳香环。

③ 通过反应前后化学式的比较，注意在每一步反应中原子的增加或减少的变化，这常常是获得脱氢、脱羧、氧化或还原等反应的信息。

④ 一般通过跟踪反应，从特征反应中推测出构造式。但对较为复杂的构造式推导往往要用"反推法"，即从最后的结果逐步向前推导，初步导出可能的构造式后，再从前到后加以验证。

总之，解答这类问题必须掌握各类化合物的化学性质以及各类官能团之间相互转化的规律和条件，只有这样才能做到心领神会、举一反三。

下面是本题构造式的推导：

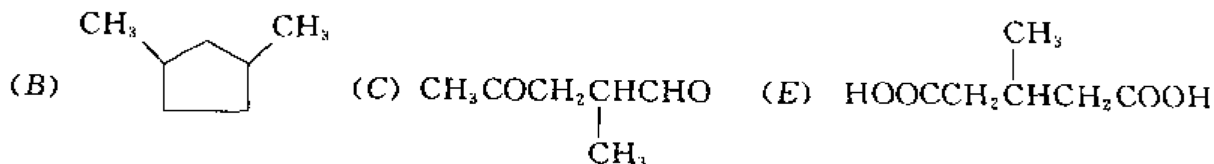
(1) 从不饱和度公式算出 $A(C_7H_{12})$和 $B(C_7H_{14})$的不饱和度分别为 2 和 1。从表 2.2 可知 A 应含有 1 个双键和 1 个环；B 应含有 1 个双键或 1 个环。

(2) $A(C_7H_{12})$臭氧化后还原水解得到的 $C(C_7H_{12}O_2)$和 A 含有相同的 C、H 原子数，但 C 增加了 2 个氧原子，可推知 A 的双键是在环上。

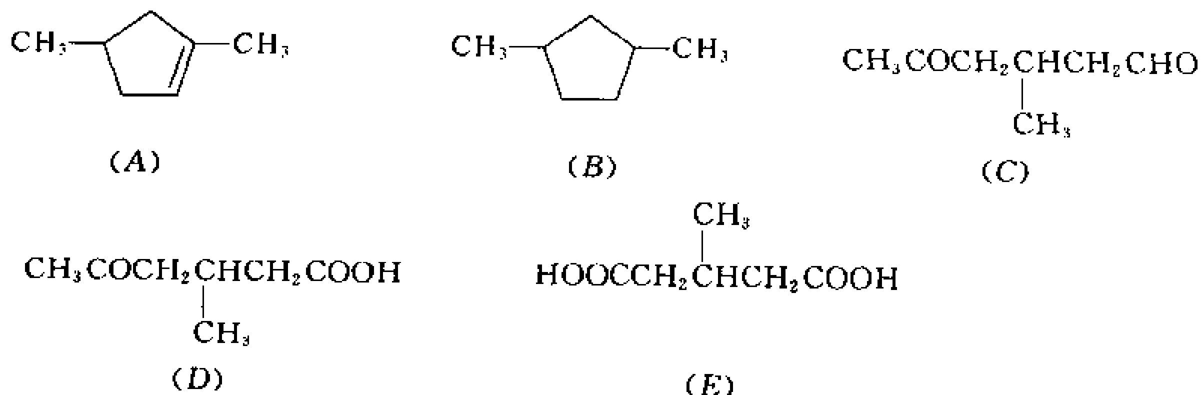
(3) C 与托伦试剂作用生成 $D(C_7H_{12}O_3)$，D 和 C 具有相同的 C、H 原子数，但 D 增加了 1 个氧原子，说明 D 含有醛基。从 D 能发生碘仿反应生成少 1 个碳原子的 $E(C_6H_{10}O_4)$，说明 D 除含醛基外，还含有 CH_3—CO— 基。

(4) 从用 Clemmensen 方法还原生成 3-甲基已酸($CH_3CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2COOH$)可反推出 D 应是 $CH_3COCH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2COOH$ ，从 D 又可反推出 A 为CH_3— —CH_3。

(5) 这样也就可以顺利写出化合物 B、C、E 的构造式。



(6) 再检查确认，各化合物的构造式如下：



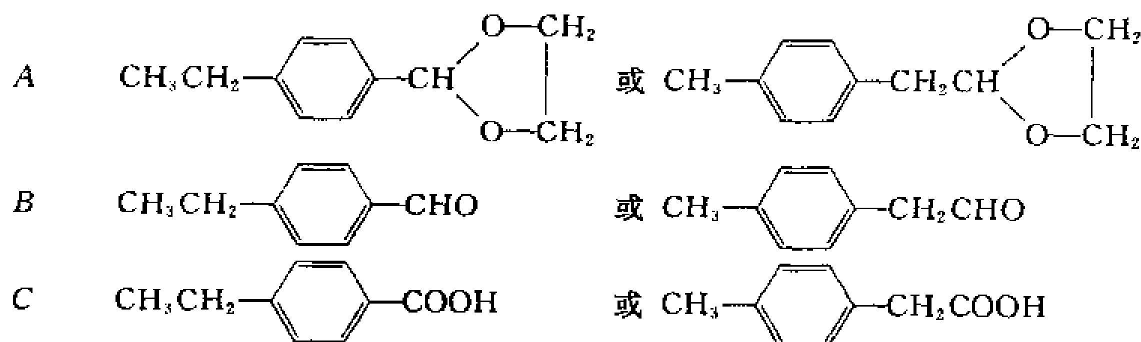
【例 2.8.8】 化合物 A 的分子式为 $C_{11}H_{14}O_2$，A 不与碱作用，但与酸的水溶液作用可生成分子式为 $C_9H_{10}O$ 的 B 和乙二醇。B 与托伦试剂作用生成 C，和羟胺作用生成肟。B、C 与重铬酸钾的硫酸溶液作用都生成对苯二甲酸。试写出 A、B、C 的可能构造式。

【答】

① 通过计算得知 $A(C_{11}H_{14}O_2)$ 的不饱和度为 5，应考虑可能含有苯环，从 B、C 氧化都得到对苯二甲酸证实了这种猜测。

② A 不与碱的水溶液作用，而在酸性条件下水解得乙二醇和 B，推测 A 可能为一缩醛或缩酮。B 与羟胺作用生成肟，且与托伦试剂作用证明 B 为醛。

从 B 与 C 均被氧化成对苯二甲酸及 B 的分子式 $C_9H_{10}O$ 可知：

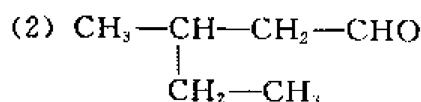


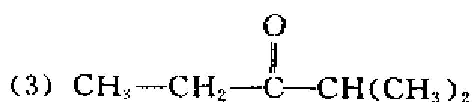
2.8.4 习题及参考答案

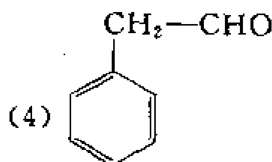
9. 醛和酮

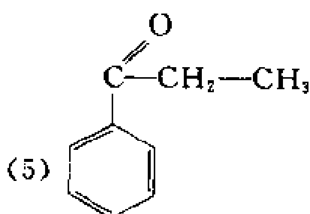
9.1 命名下列各化合物：

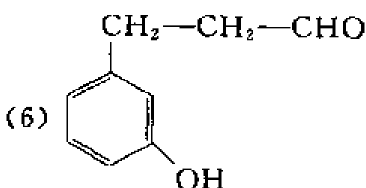
(1) 

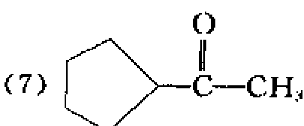
(2) 

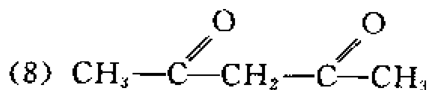
(3) 

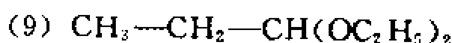
(4) 

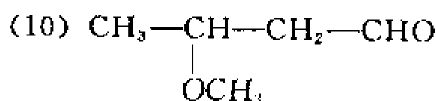
(5) 

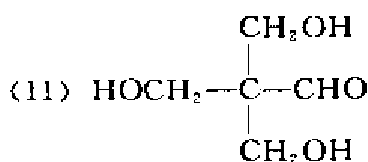
(6) 

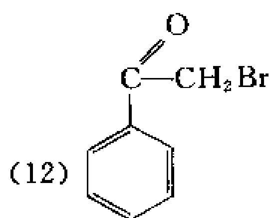
(7) 

(8) 

(9) 

(10) 





【答】

(1) 2-甲基丙醛　　(2) 3-甲基戊醛

(3) 2-甲基-3-戊酮　　(4) 苯乙醛

(5) 1-苯基-1-丙酮　　(6) 3-(间羟基苯基)丙醛

(7) 甲基环戊基(甲)酮　　(8) 2,4-戊二酮

(9) 1,1-二乙氧基丙烷(丙醛缩二乙醇)　　(10) 3-甲氧基丁醛

(11) 三羟甲基乙醛　　(12) α-溴代苯乙酮

9.2　写出下列各化合物的构造式：

(1) 2-丁烯醛　　(2) 三甲基乙醛

(3) 甲基异丁基酮　　(4) 乙醛苯腙

(5) 对异丙基苯乙酮　　(6) 丁二酮二肟

(7) α-溴代丁醛　　(8) 邻羟基苯甲醛

【答】

(1) $CH_3CH{=}CHCHO$　　(2) $(CH_3)_3CCHO$

(3) $CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$　　(4) $CH_3CH{=}N{-}NH{-}C_6H_5$

(5) $(CH_3)_2CH-C_6H_4-COCH_3$（对位）　　(6) $CH_3-\underset{\|}{C}-\underset{\|}{C}-CH_3$，HO—N　N—OH

(7) $CH_3CH_2CHBrCHO$　　(8) 邻羟基苯甲醛（苯环上 CHO 与 OH 处于邻位）

9.3　按沸点由高到低的次序排列下列各化合物(不查表),并说明理由。

(1) $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CHO$　　(2) $CH_2{=}CH{-}O{-}CH{=}CH_2$

(3) $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2OH$　　(4) CH_3CHO

【答】 沸点高低次序:(3)>(1)>(2)>(4)。

因为有机化合物的沸点随相对分子质量的增加而升高,故前三者大于(4);又因化合物中易形成分子间氢键者(3)沸点较高,故(3)的沸点高于(1)和(2);同时极性强者(1),分子间的引力较大,它的沸点也就比极性较弱的(2)高些。

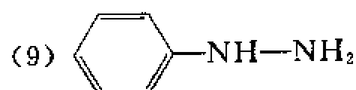
9.4　写出丙醛与下列试剂反应所得产物的构造式：

(1) $NaHSO_3$　　(2) $NaHSO_3$;然后加 NaCN

(3) C_6H_5MgBr,然后加 H_2O　　(4) OH^-,H_2O

(5) OH^-,H_2O;然后加热　　(6) $HOCH_2{-}CH_2OH$,H^+

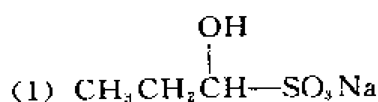
(7) $Ag(NH_3)_2OH$　　(8) $LiAlH_4$;然后加 H_2O

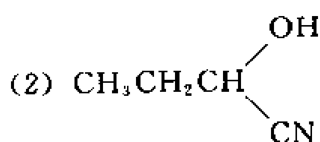


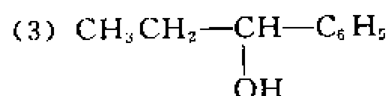


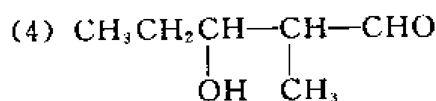
(10) HCHO,稀 NaOH

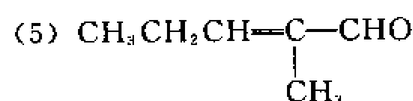
【答】

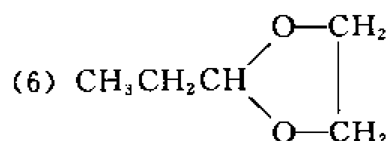














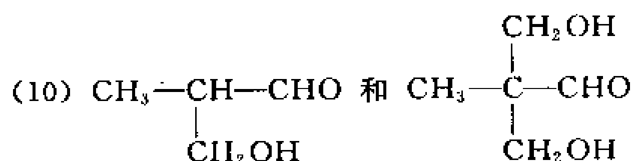
(7) $CH_3CH_2COONH_4 + Ag\downarrow$



(8) $CH_3CH_2CH_2OH$



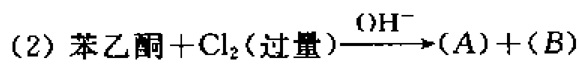
(9) $CH_3CH_2CH{=}NNHC_6H_5$



9.5 写出下列反应中生成的主要产物：



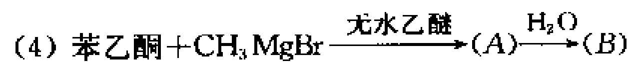
(1) 苯乙酮+浓 $HNO_3 \xrightarrow{浓\ H_2SO_4} (A)$



(2) 苯乙酮+Cl_2(过量)$\xrightarrow{OH^-} (A) + (B)$

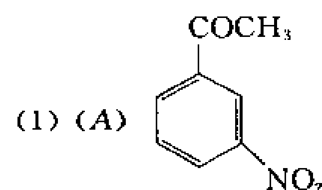


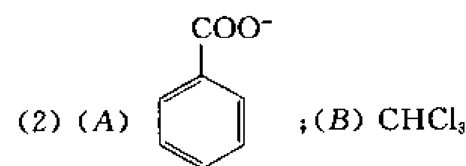
(3) 苯乙酮+$NaBH_4 \xrightarrow{H_2O} (A)$

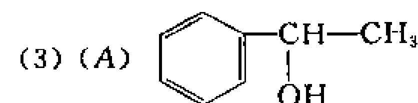


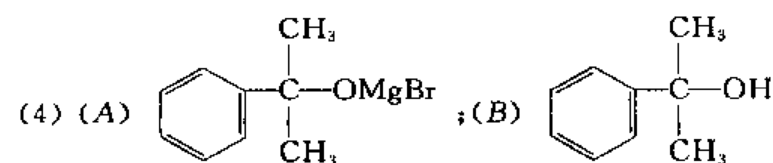
(4) 苯乙酮+$CH_3MgBr \xrightarrow{无水乙醚} (A) \xrightarrow{H_2O} (B)$

【答】

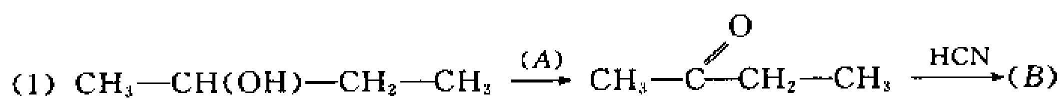


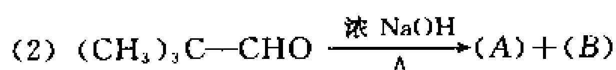




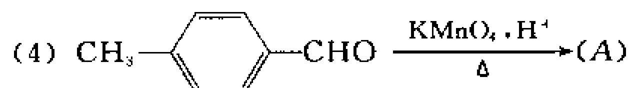


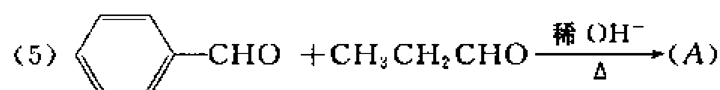
9.6 完成下列各反应式：

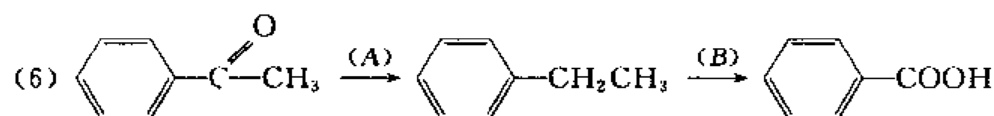




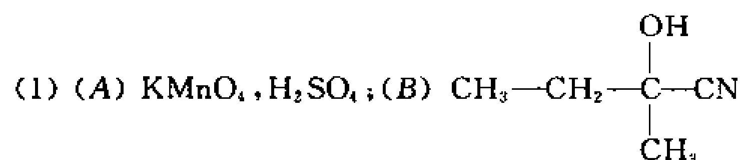








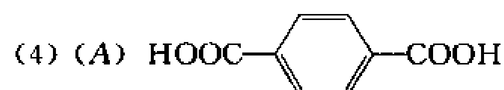
【答】

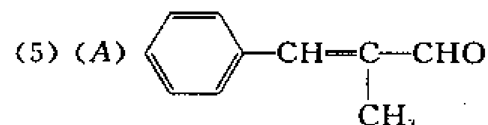














9.7 用化学方法区别下列各组化合物。

(1) 2,5-二甲基-1,6-己二醇和 3,4-二甲基-1,6-己二醇；

(2) 甲醛、乙醛和丙酮；

(3) 苯甲醛、苯乙酮和正庚醛；

(4) 2-戊醇和 3-戊醇；

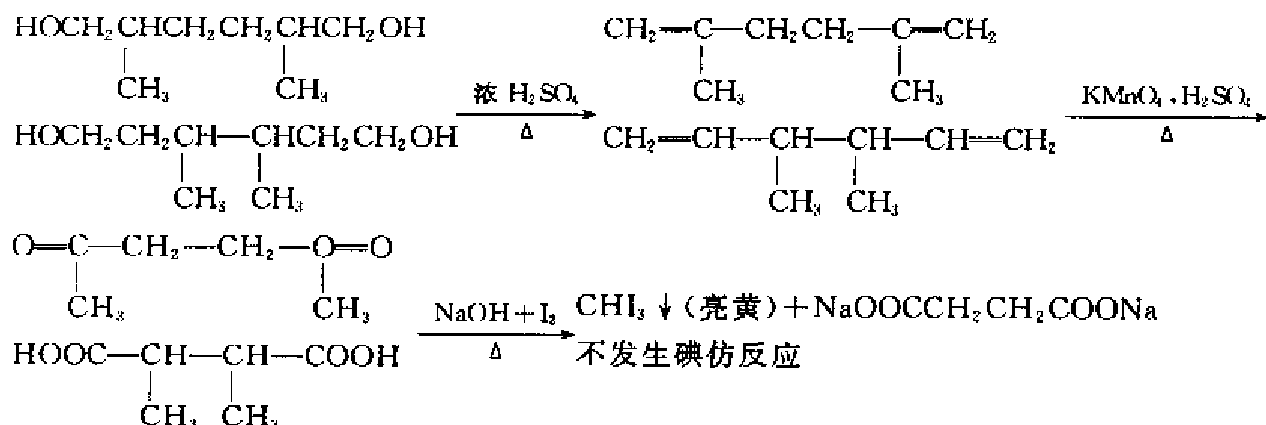
(5) 丁醛、2-丁酮和 2-丁醇；

(6) 丙醛、丙酮、丙醇和异丙醇；

(7) 戊醛、2-戊酮、环戊酮和苯甲醛。

【答】

(1) 首先在两者中加入浓硫酸，加热脱水得相应的二烯烃；然后再用 $KMnO_4$ 酸性溶液氧化，分离出相应的产物；最后分别进行碘仿反应试验，能够发生碘仿反应者，可推知是由 2,5-二甲基-1,6-己二醇转化而来，不发生碘仿反应者，则可推知是由 3,4-二甲基-1,6-己二醇演变所得。有关反应如下：



(2) 首先用硝酸银的氨溶液进行试验，不发生银镜反应者为丙酮；然后把发生银镜反应的两者再用次碘酸钠溶液(碘加氢氧化钠溶液)试验，能够产生亮黄色沉淀(碘仿反应)者为乙醛，无此反应者为甲醛。

(3) 首先加入托伦(Tollens)试剂，不发生银镜反应者为苯乙酮；然后把能够发生反应的两者再用斐林(Fehling)试剂试验，能够产生砖红色沉淀者为正庚醛，无此反应者为苯甲醛。

(4) 在两者中加入次碘酸钠溶液，能够发生碘仿反应者为 2-戊醇，无此反应者为 3-戊醇。

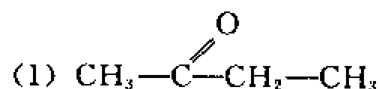
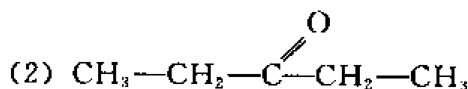
(5) 首先在三者中加入次碘酸钠溶液，不发生碘仿反应者为丁醛；然后把能够发生碘仿反应的两者再加 $NaHSO_3$ 饱和溶液试验，能够产生白色结晶者为 2-丁酮，无此反应者为 2-丁醇。

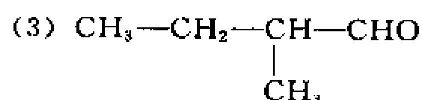
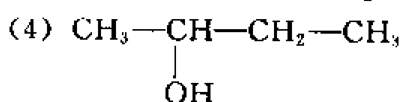
(6) 首先加入托伦试剂，能够发生银镜反应者为丙醛；然后把不能起银镜反应的三者加入次碘酸钠溶液，能够产生亮黄色沉淀者为丙酮和异丙醇，无此反应者为丙醇；最后把未分出的两者分别加入 2,4-二硝基苯肼，能够产生黄色沉淀者为丙酮，无此反应者便是异丙醇。

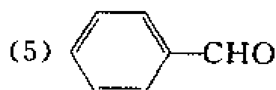
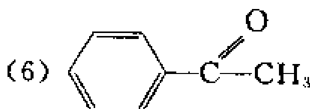
(7) 首先在 4 种化合物中加入托伦试剂，能够发生银镜反应者为戊醛和苯甲醛，不发生反应者为 2-戊酮和环戊酮，这样便把试样分成了 2 组。

把第 1 组试样(戊醛、苯甲醛)再用斐林试剂试验，能发生反应，生成砖红色沉淀者为戊醛，无此反应者为苯甲醛；第 2 组试样(2-戊酮、环戊酮)分别加入次碘酸钠溶液，产生亮黄色沉淀者为 2-戊酮，无此反应者为环戊酮。

9.8　下列化合物中哪些能发生碘仿反应？哪些能顺利地和 $NaHSO_3$ 加成？写出反应产物。

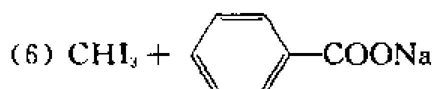
(1) 　(2) 

(3) 　(4) 

(5) 　(6) 

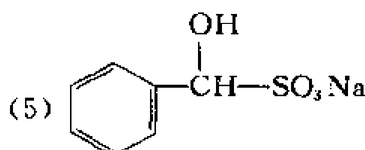
【答】（Ⅰ）能够发生碘仿反应的是(1)、(4)、(6)，其反应产物分别为：





（Ⅱ）能够顺利地和 $NaHSO_3$ 加成的是(1)、(3)、(5)，其反应产物分别为：

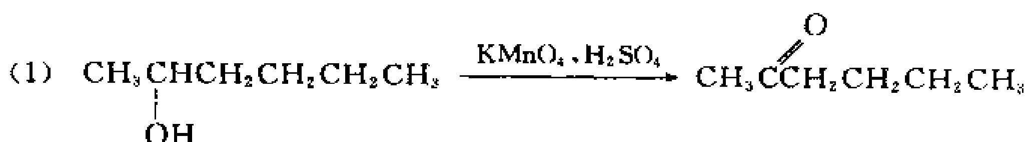


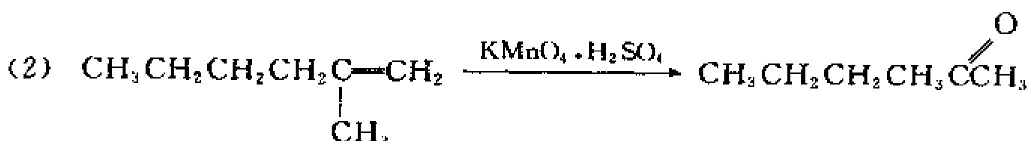


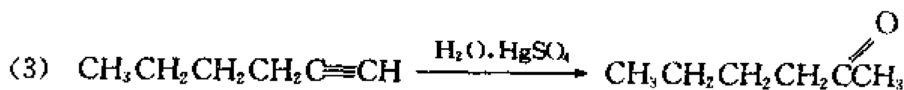
9.9 选择合适的原料，用下列方法合成 2-己酮。

(1) 一个醇被氧化；(2) 一个烯烃被氧化；(3) 一个炔烃被水合。

【答】

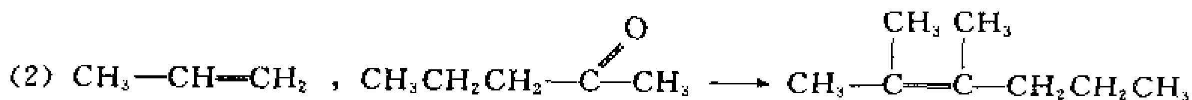


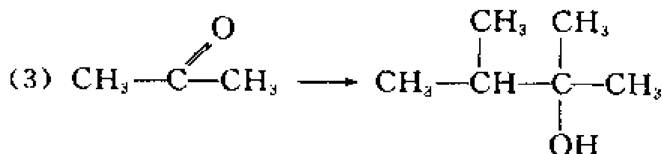


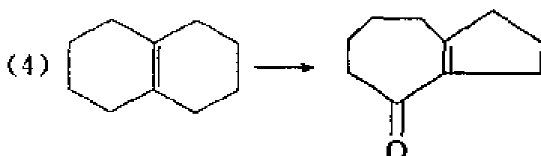


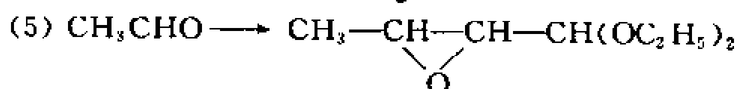
9.10 用指定原料合成下列各化合物：



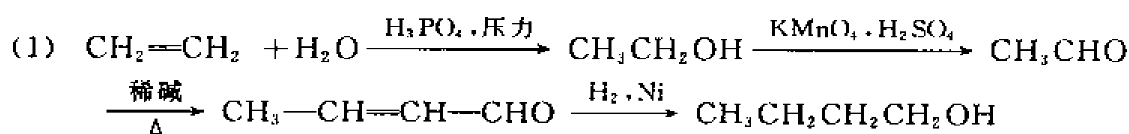


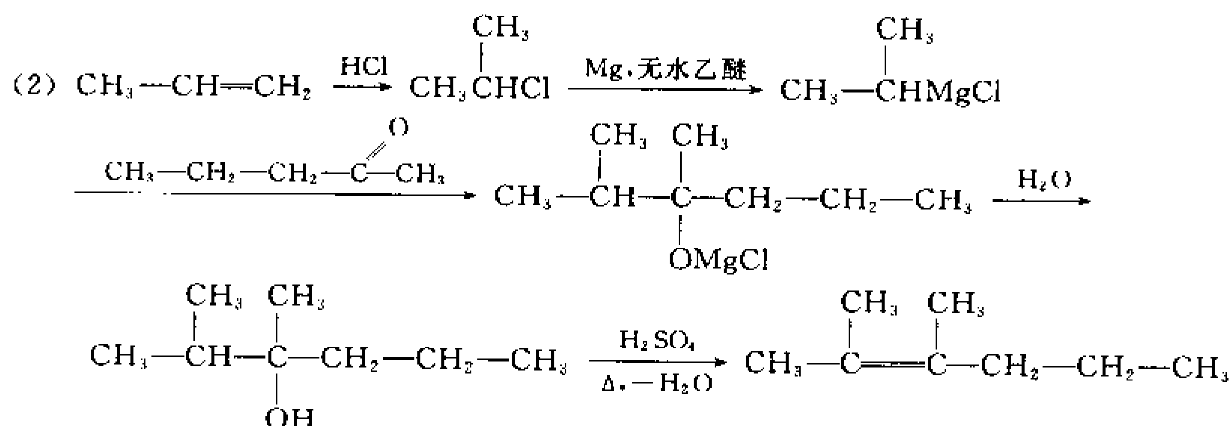


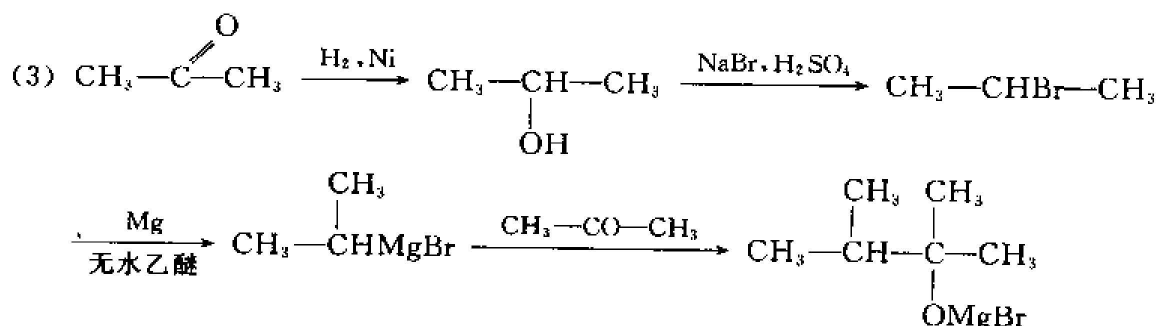


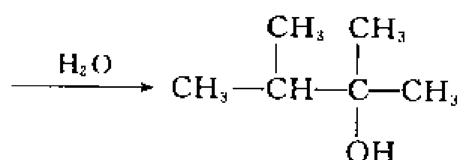


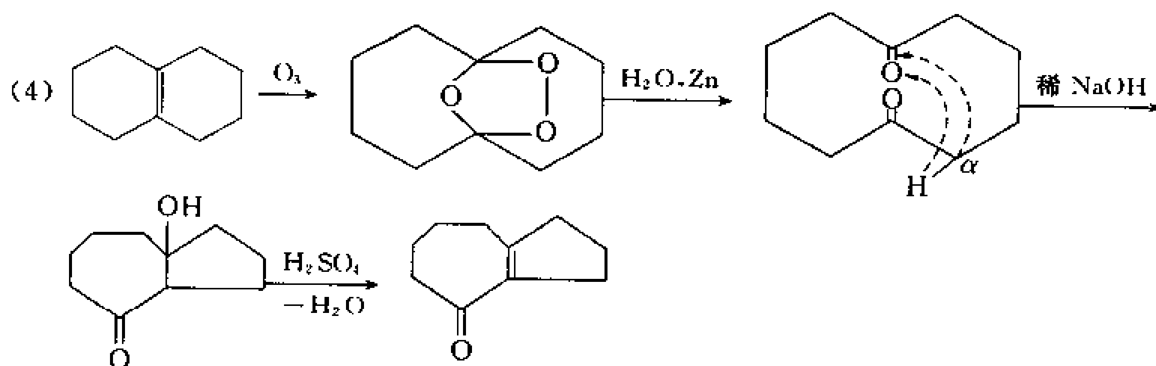
【答】

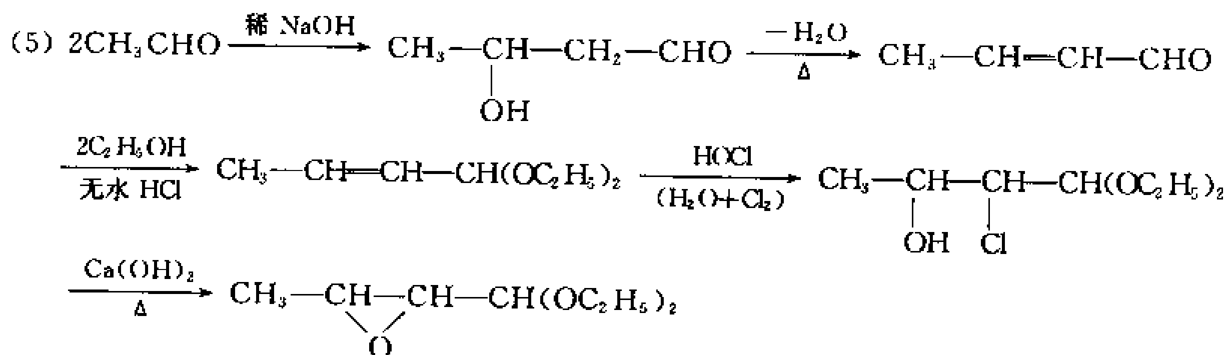
(1) 

(2) 

(3) 

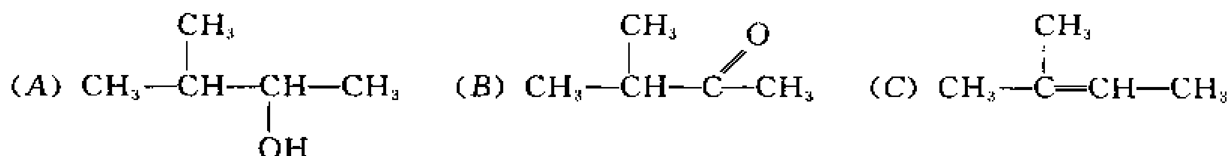


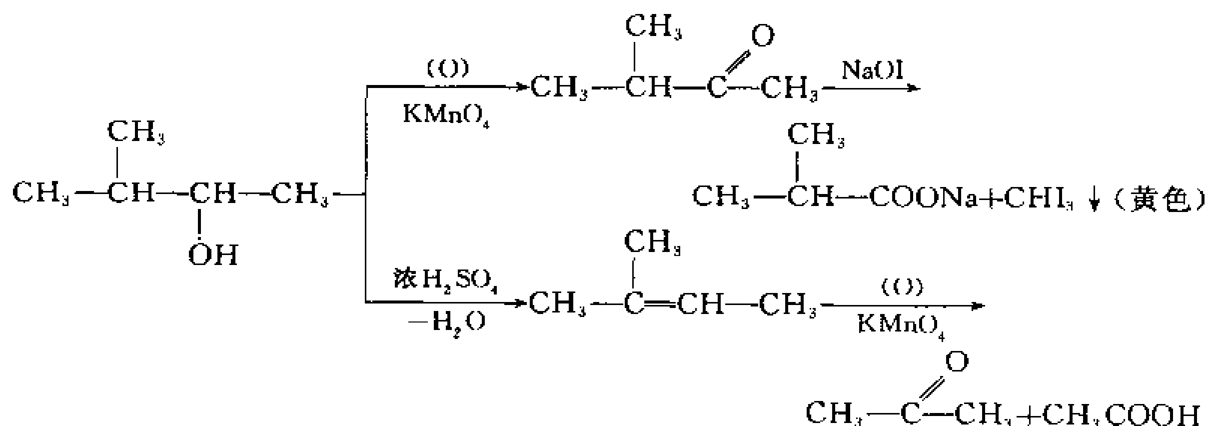
(4) 

(5) 

9.11　某化合物(A)分子式是$C_5H_{12}O$，氧化后得分子式$C_5H_{10}O$的化合物(B)。(B)能和苯肼反应，并在与碘的碱溶液共热时有黄色碘仿生成。(A)和浓硫酸共热得分子式C_5H_{10}的化合物(C)，(C)经氧化后生成丙酮和乙酸。试推测(A)、(B)、(C)的构造式，并写出有关的反应式。

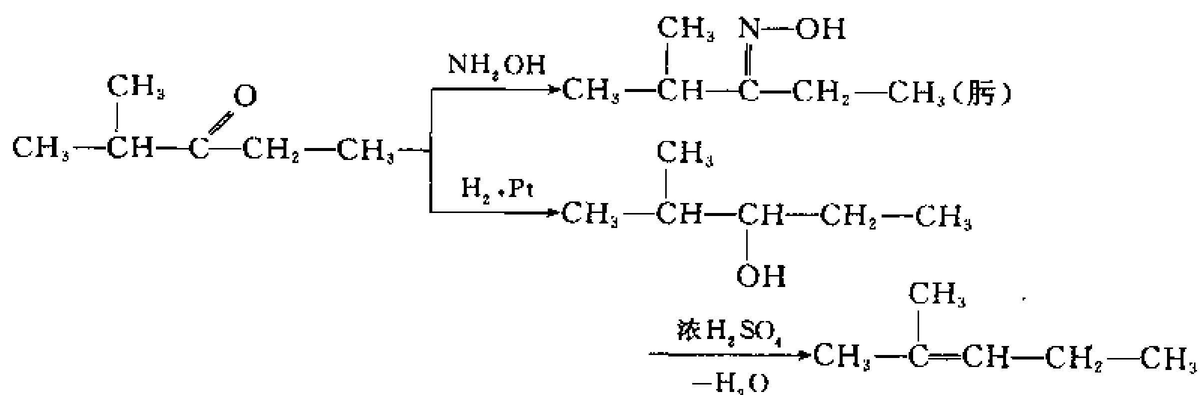
【答】

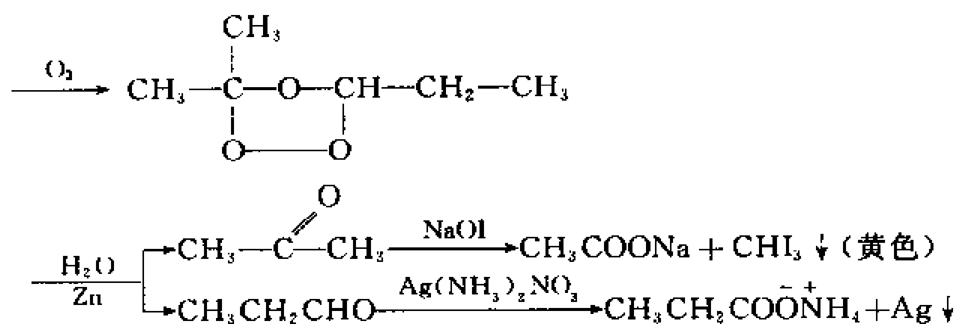




9.12　某化合物分子式为$C_6H_{12}O$，能与羟胺作用生成肟，但不起银镜反应。它在铂的催化下加氢，则得到一种醇；此醇经过脱水、臭氧化、水解等反应后，得到两种液体。其中之一能起银镜反应，但不能起碘仿反应；另一个能起碘仿反应，而不能使斐林试剂还原。写出该化合物的构造式，并写出有关反应式。

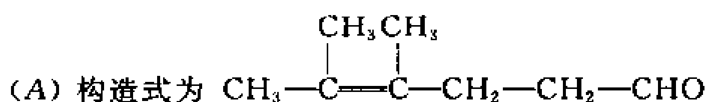
【答】 此化合物的构造式为 

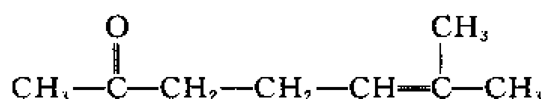


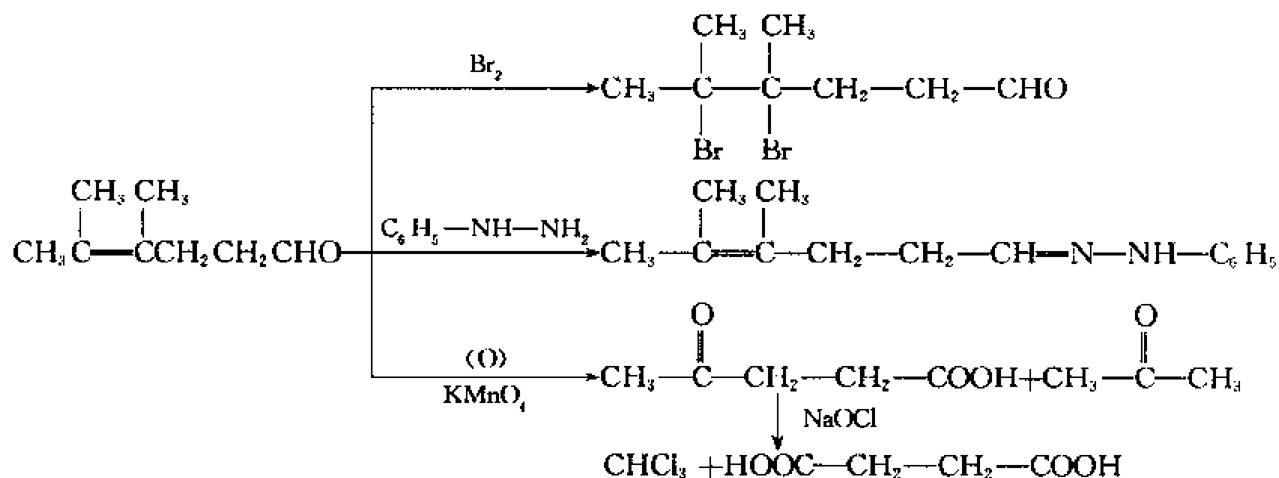


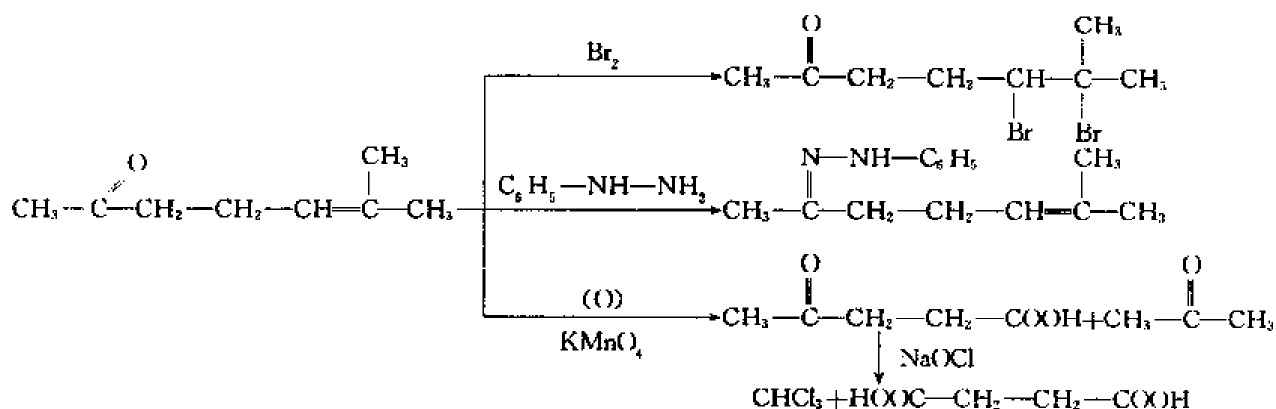
9.13 有一化合物(A)分子式是 $C_8H_{14}O$，可以使溴水很快褪色，也可与苯肼反应。(A)氧化后生成 1 分子丙酮及另一化合物(B)。(B)具有酸性，与 NaOCl 溶液作用生成 1 分子氯仿及 1 分子丁二酸。试推出(A)的可能构造式，并写出有关反应式。

【答】

(A) 构造式为 

或 





2.9 羧酸及其衍生物

2.9.1 基本内容和重点要求

(1) 羧酸及其衍生物的结构特征；

(2) 羧酸及其衍生物的物理性质和化学性质；

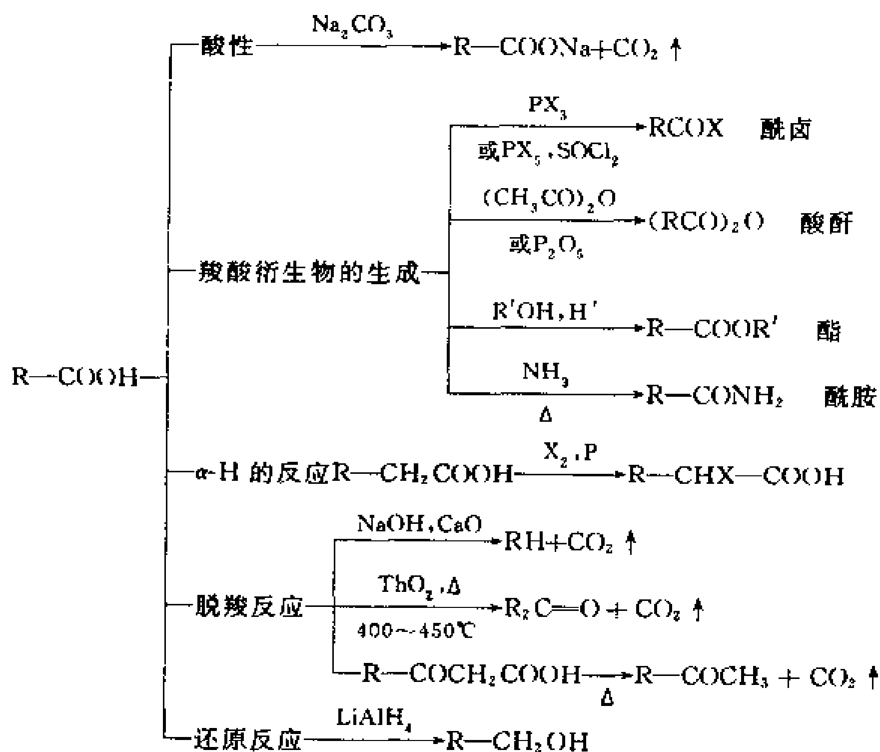
(3) 乙酰乙酸乙酯和丙二酸酯的特性及其在有机合成上的应用；

(4) 蜡和油脂，碳酰氯和碳酰胺。

重点要求掌握羧酸及其衍生物的化学性质；乙酰乙酸乙酯的合成及其在有机合成上的应用。

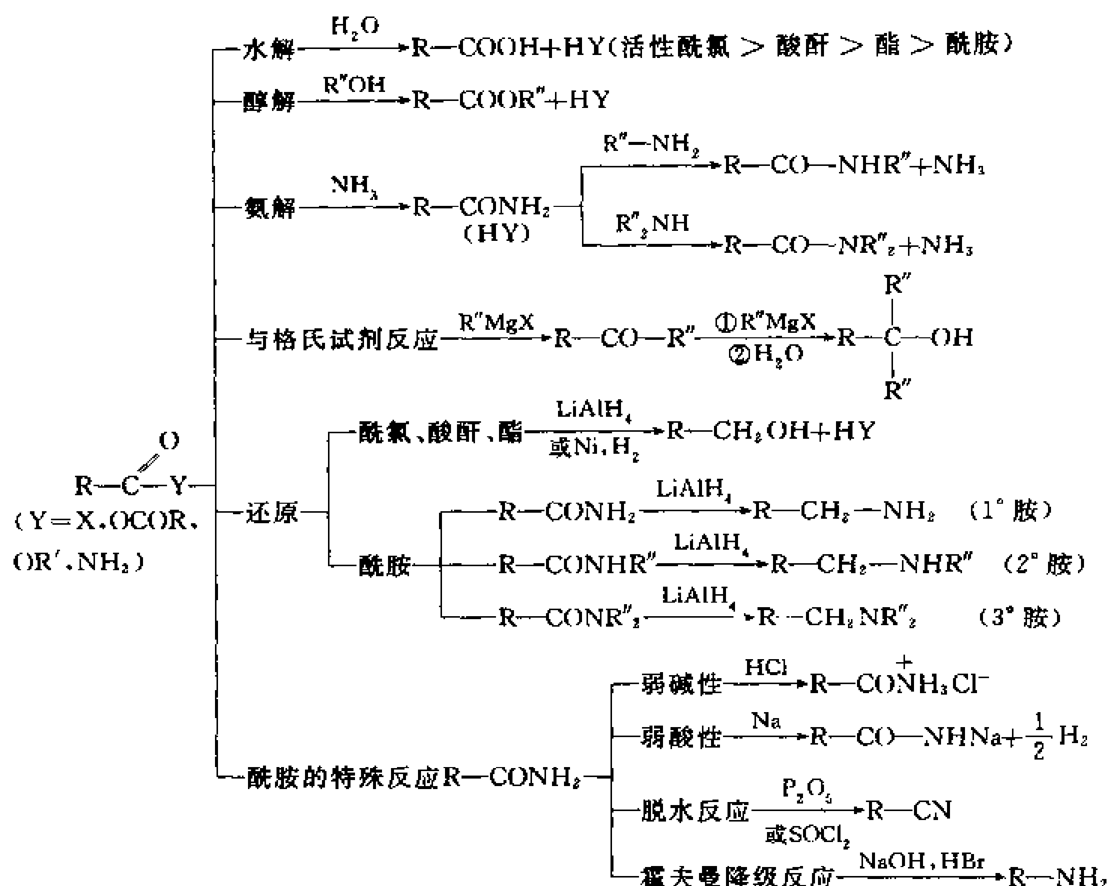
2.9.2 羧酸及其衍生物的化学性质图解

(1) 羧酸

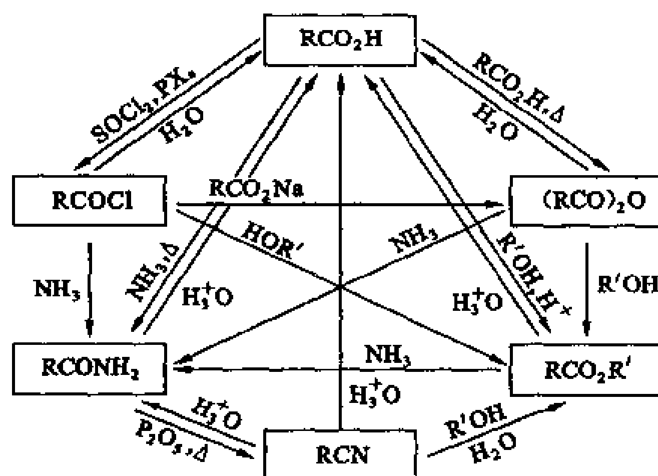


(2) 羧酸衍生物

(参见下页图解)



(3) 羧酸及其衍生物之间的相互关系



2.9.3 解题示例

【例 2.9.1】 回答下列问题:

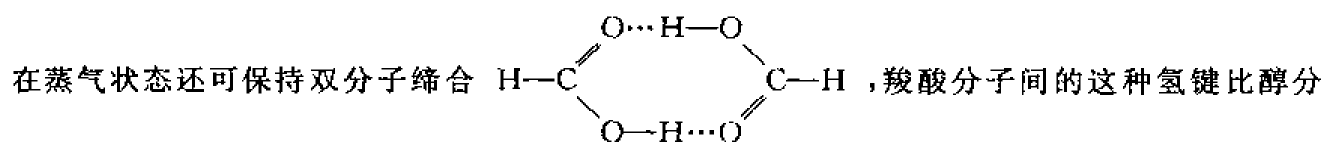
(1) 甲酸和乙醇的相对分子质量都是46,为什么甲酸的沸点(100.7℃)比甲醇(65℃)高得多呢?

(2) 为什么酰胺的沸点比羧酸还高呢?

(3) 为什么脂肪族二元羧酸的熔点比相对分子质量相近的一元羧酸高呢?

【答】

(1) 因为甲酸分子间通过氢键缔合的能力比甲醇强，并通过氢键成双分子缔合，甲酸分子在蒸气状态还可保持双分子缔合



，羧酸分子间的这种氢键比醇分子间的更稳定，故其沸点较相应的醇高得多。

(2) 酰胺分子间也可通过氢键互相缔合，酰胺的N上有2个能形成氢键的H，更有利于缔合，故沸点更高。

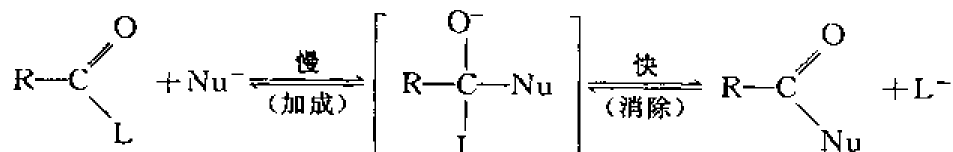
另外从共振结构可以看出，在酰胺时正电荷是在N上，在羧酸时是在O上，前者较后者稳定，因而分子间的偶极相互吸引作用是酰胺比羧酸更强。



(3)由于二元羧酸分子链两端都有羧基，使分子间的吸引力增大，故熔点较高。

【例 2.9.2】 羧酸及其衍生物的亲核取代反应的顺序为什么是 $RCOCl>(RCO)_2O>RCOOR'\sim RCOOH>RCONH_2$？为什么同样具有羰基的醛、酮所表现的反应是亲核加成而不是亲核取代？

【答】 羧酸衍生物的亲核取代反应大多是通过加成-消除机理进行的。



L 的诱导和共轭效应的共同结果使羰基碳上带有如下的正电顺序：酰氯>酸酐>酯～酸>酰胺，因而在加成步骤的速率顺序也是如此。在消除步骤中，离去基 L^- 的碱性越弱越易离去；从其共轭酸的 K_a 可知，碱性由弱到强的顺序(即离去顺序)是 $Cl^->RCOO^->OH^->NH_2^-$。因而反应速率是：

$$RCOCl>(RCO)_2O>RCOOR'\sim RCOOH>RCONH_2$$

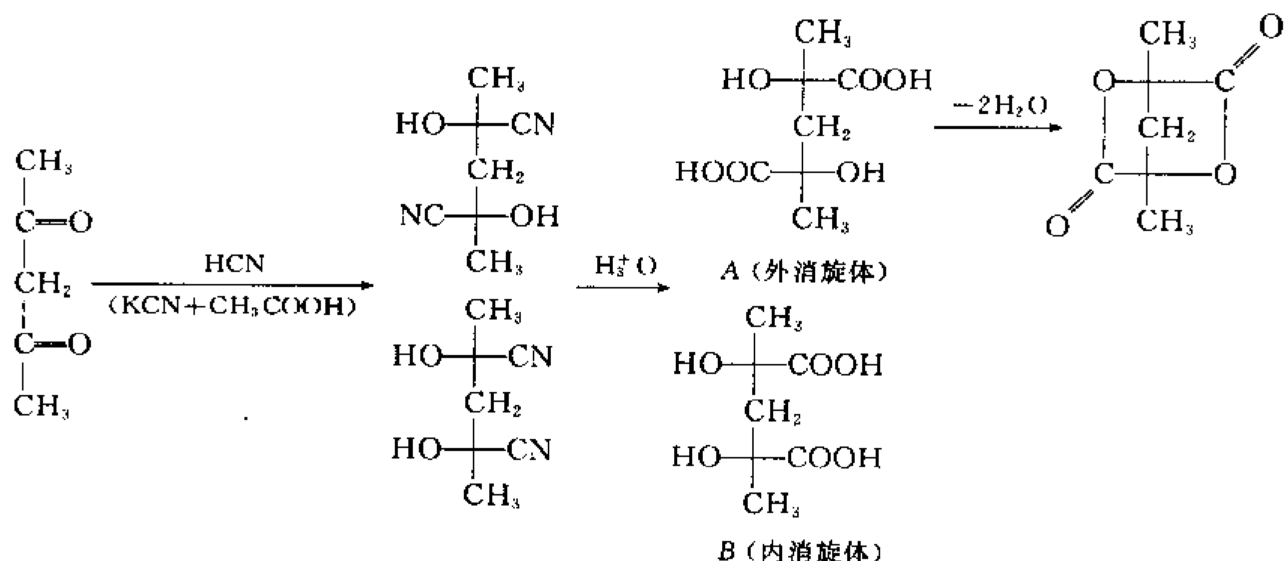
醛和酮在相应的



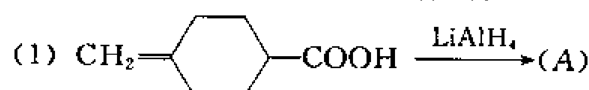
中的L为H和R，在消除步骤中离去的应该是 H^- 和 R^-，但它们都是极强的碱，是很难离去的基团，因而通常和亲核试剂反应时得到的是加成产物。

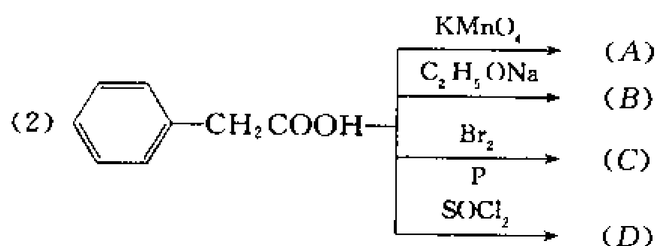
【例 2.9.3】 2,4-戊二酮与氰化钾在乙酸中作用，所得化合物水解生成二元酸 A 和 B，它们的分子式均为 $C_7H_{12}O_6$。产物 A 受热时可生成双内酯，而产物 B 则不能。试写出各步反应及 A 和 B 的费歇尔投影式。

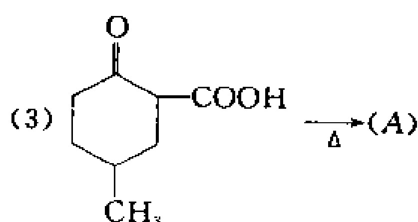
【答】 生成外消旋体 A 和内消旋体 B。外消旋体 A 可以生成双内酯，内消旋体 B 则不能。

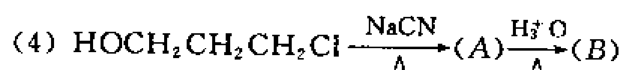


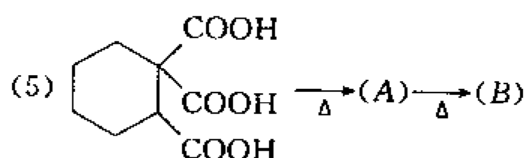
【例 2.9.4】 写出下列反应的产物：

(1) 

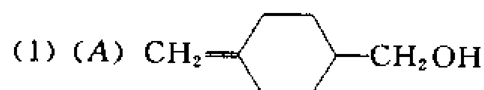
(2) 

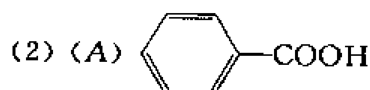
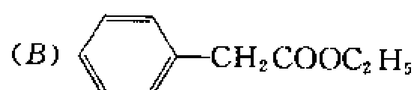
(3) 

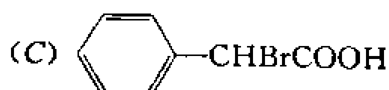
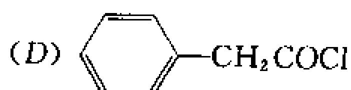
(4) 

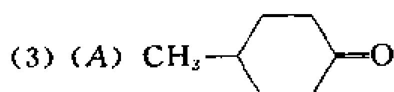
(5) 

【答】

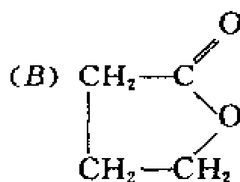
(1) (*A*) 

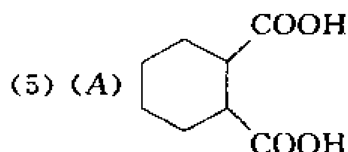
(2) (*A*)  (*B*) 

(*C*)  (*D*) 

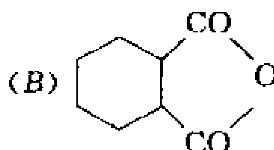
(3) (A) 

(4) (A) 

(B) 

(5) (A) 

(Z/E)

(B) 

【例 2.9.5】 写出(A)～(I)的构造式：

(1) 溴苯＋Mg，无水乙醚⟶(A)

(2) (A)＋环氧乙烷，然后酸化⟶$C_8H_{10}O$ (B)

(3) (B)＋HBr ⟶C_8H_9Br (C)

(4) (C)＋NaCN ⟶C_9H_9N (D)

(5) (D)＋H_2SO_4，H_2O，加热⟶$C_9H_{10}O_2$ (E)

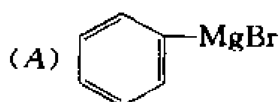
(6) (E)＋$SOCl_2$ ⟶$C_9H_{10}OCl$ (F)

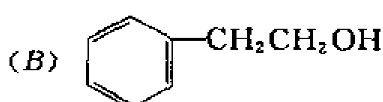
(7) (F)＋无水 $AlCl_3$ ⟶C_9H_8O (G)

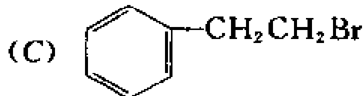
(8) (G)＋H_2，Ni ⟶$C_9H_{10}O$ (H)

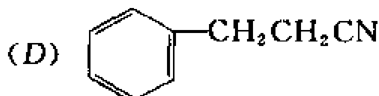
(9) (H)＋H_2SO_4，加热⟶C_9H_8 (I)

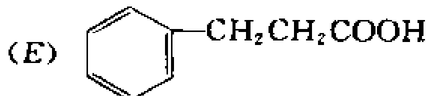
【答】

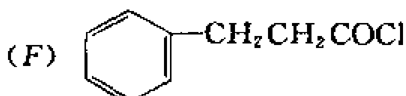
(A) 

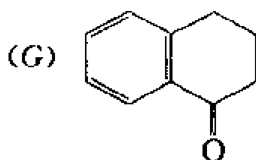
(B) 

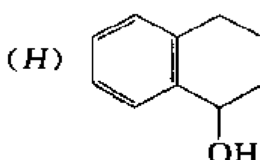
(C) 

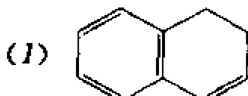
(D) 

(E) 

(F) 

(G) 

(H) 

(I) 

【例 2.9.6】 用简便合理的方法除去苯甲醚中含有的少量苯甲醛和苯酚。

【答】 这是有机化合物的提纯问题。有机化合物的提纯是设法除去杂质，可用物理方法，也可用化学方法，或两种方法并用。物理方法是根据化合物的物理性质如溶解性、沸点等的差异采取洗涤、萃取、蒸馏、重结晶等手段；化学方法通常是使杂质发生变化，成为更易除去的物

质。有时也把要提纯的主要物质变成另外的物质以便与杂质分开，但必须把被提纯的物质在除去杂质后恢复原来的物质。选用提纯的方法有如下4点基本要求：

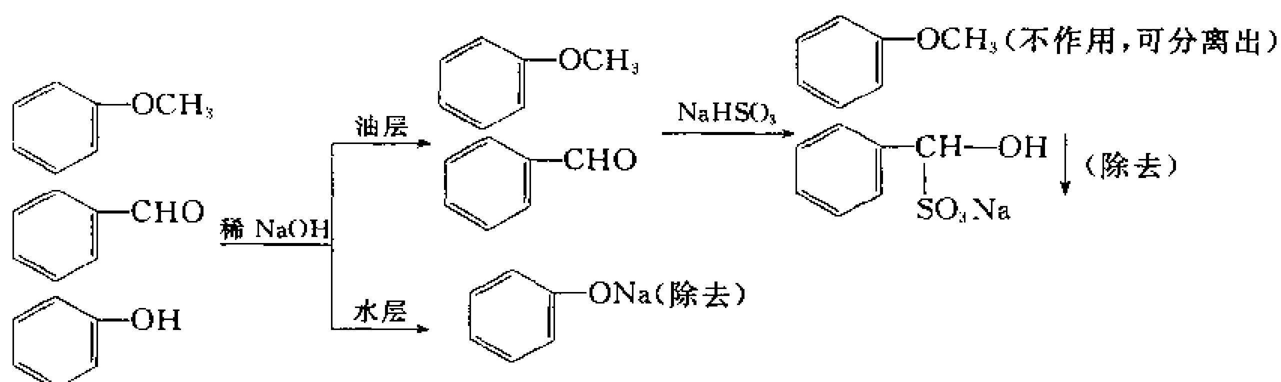
(1) 方法简便易行，便于操作；

(2) 被提纯的物质损失小；

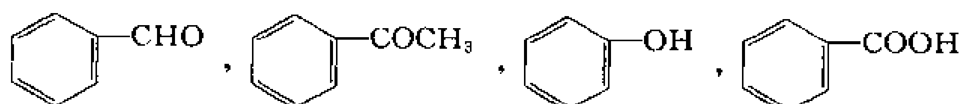
(3) 耗费的药品少，价格低，容易回收；

(4) 经过提纯的物质要达到纯度要求。

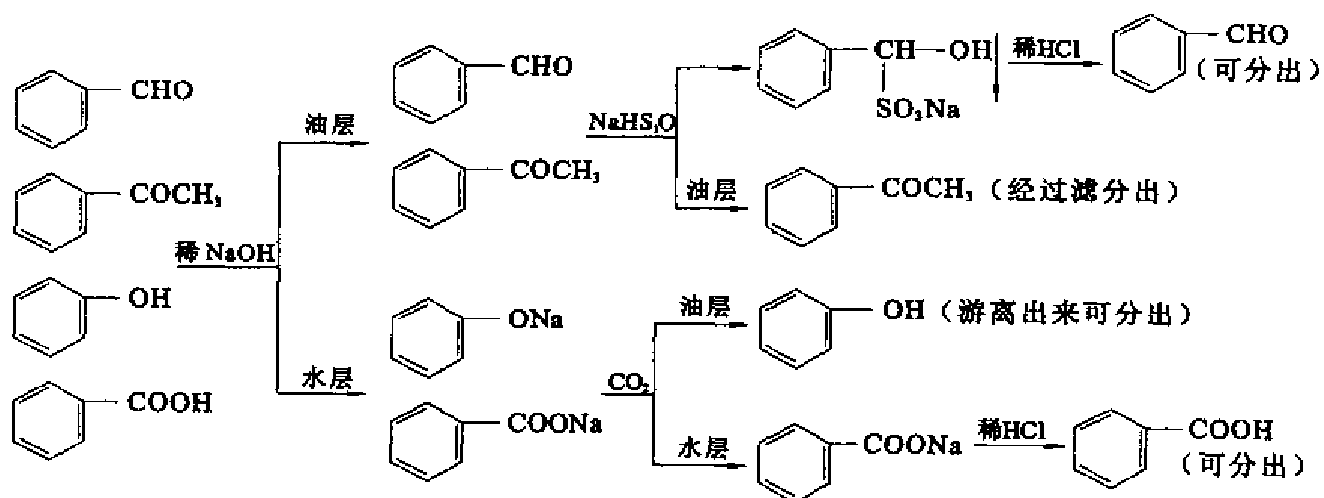
分离方法常用叙述式和图解式表示，本题用图解式表示如下：



【例 2.9.7】 用化学方法分离下列混合物：



【答】 分离与提纯的涵义不同。提纯一般是把除去的杂质弃去，而分离指的是把混合物中的各个组分一一分离开来。在分离时如果使用了先把这些化合物中的一个或几个转变成为其他化合物的方法，那么在分离出来后，还必须把它们一一复原。分离的方法、要求及表示方法与提纯类似。本题用图解式表示如下：

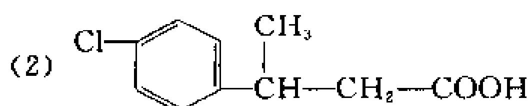


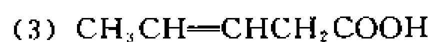
2.9.4 习题及参考答案

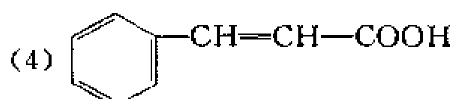
10. 羧酸及其衍生物

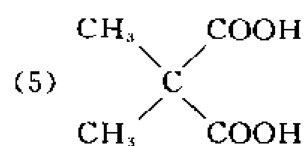
10.1 命名下列各化合物：

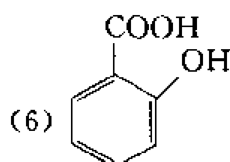
(1) 

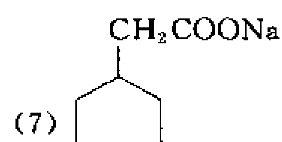
(2) 

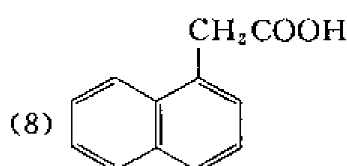
(3) 

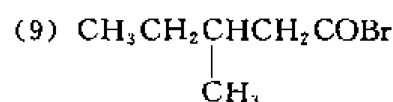
(4) 

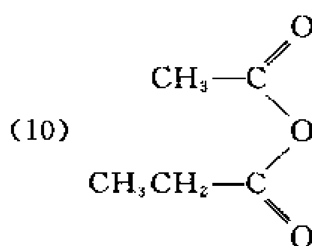
(5) 

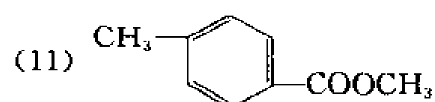
(6) 

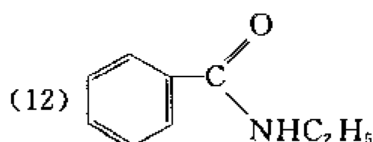
(7) 

(8) 

(9) 

(10) 

(11) 

(12) 

【答】

(1) 3-甲基丁酸

(2) 3-对氯苯基丁酸

(3) 3-戊烯酸

(4) 3-苯丙烯酸（β-苯丙烯酸）

(5) 二甲基丙二酸

(6) 邻羟基苯甲酸

(7) 环戊基乙酸钠

(8) α-萘乙酸

(9) 3-甲基戊酰溴

(10) 乙丙酐

(11) 对甲苯甲酸甲酯

(12) N-乙基苯甲酰胺

10.2 写出下列化合物的构造式：

(1) α,γ-二甲基戊酸

(2) 2,3-二甲基丁烯二酸

(3) α-甲基丙酰氯

(4) 丁二酸酐

(5) 乙酸异戊酯

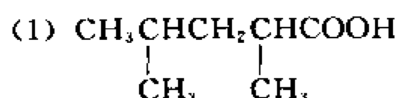
(6) α-苯丙酸苯酯

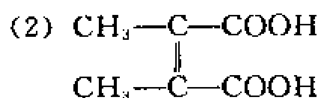
(7) N,N-二甲基丙酰胺　　(8) ε-己内酰胺

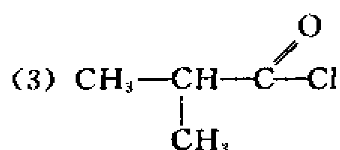
(9) 丁二酰亚胺　　(10) α-甲基丙烯酸甲酯

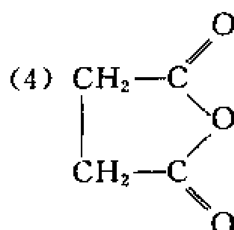
(11) 邻苯二甲酸酐　　(12) 缩二脲

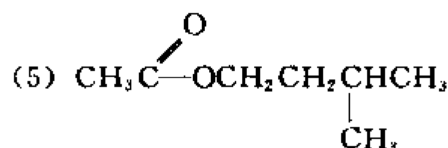
【答】

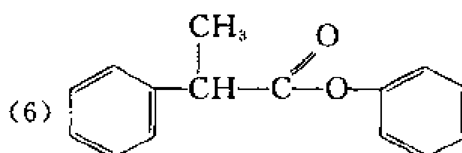
(1) 

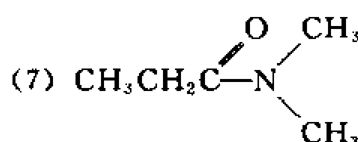
(2) 

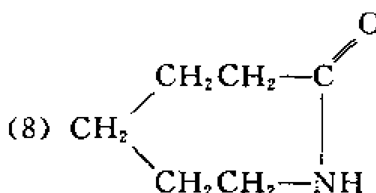
(3) 

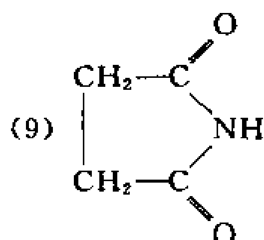
(4) 

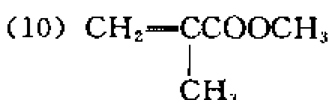
(5) 

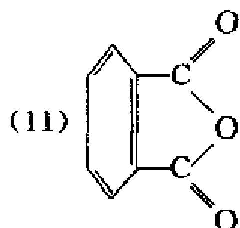
(6) 

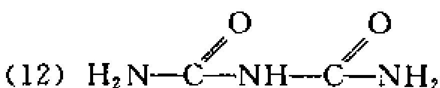
(7) 

(8) 

(9) 

(10) 

(11) 

(12) 

10.3　比较下列各组化合物的酸性强弱：

(1) 乙酸、丙二酸、草酸、苯酚、氯乙酸

(2) C_6H_5OH、CH_3COOH、F_3CCOOH、C_6H_5COOH、C_2H_5OH

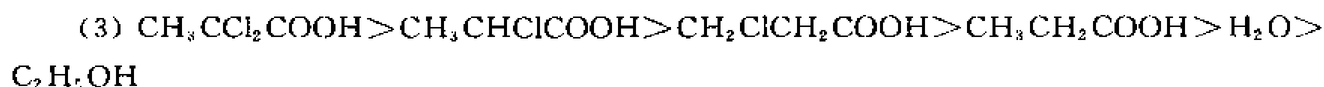
(3) H_2O、$CH_3CHClCOOH$、CH_3CCl_2COOH、C_2H_5OH、CH_3CH_2COOH、CH_2ClCH_2COOH

【答】　由强到弱的排列顺序如下：

(1) 草酸＞丙二酸＞氯乙酸＞乙酸＞苯酚



(2) $F_3CCOOH > C_6H_5COOH > CH_3COOH > C_6H_5OH > C_2H_5OH$

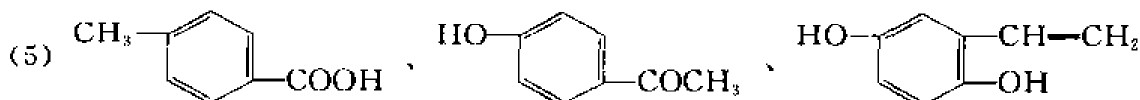


(3) $CH_3CCl_2COOH > CH_3CHClCOOH > CH_2ClCH_2COOH > CH_3CH_2COOH > H_2O > C_2H_5OH$

10.4　用化学方法区别下列各组化合物：

(1) 甲酸、乙酸、乙二酸　　(2) 乙酸丁酯、丁酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯

(3) 乙酰胺、乙酰氯、乙酸酐、氯乙烷　　(4) 乙醇、乙醛、乙酸

(5) 

【答】

(1) 首先在三者中加入托伦试剂，能够发生银镜反应的是甲酸；然后把不作用的两个化合物分别加入酸性高锰酸钾溶液，能使高锰酸钾溶液褪色者为乙二酸，无此现象者为乙酸。

(2) 首先在三者分别加入溴的四氯化碳稀溶液，使溴褪色者为甲基丙烯酸甲酯；然后把不作用的两者加入氢氧化钠溶液加热回流，蒸出水解产物，再向馏出物中加入 NaOI 溶液，有黄色碘仿生成者则原物为丁酸乙酯，无此现象的原物为乙酸丁酯。

(3) 首先在四者中分别加入氢氧化钠溶液，加热后产生氨的气味者为乙酰胺；然后把其余三者加入硝酸银溶液试验，立即出现白色沉淀者为乙酰氯，加热后才出现白色沉淀者为氯乙烷，无上述现象发生者为乙酸酐。

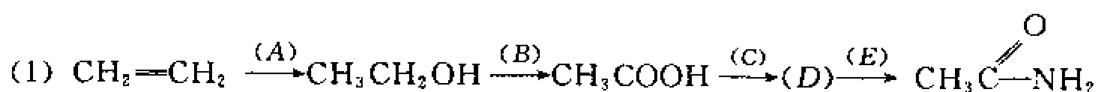
(4) 首先在三者中分别加入 NaOI 溶液，不能产生黄色碘仿沉淀者为乙酸；然后把能发生碘仿反应的两者再加入托伦试剂试验，能够发生银镜反应者为乙醛，无此现象者为乙醇。

(5) 首先在三者中加 NaOI 溶液，能够产生黄色碘仿沉淀者为 HO—C₆H₄—COCH₃（对羟基苯乙酮）；

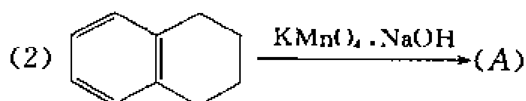
然后把其余两者分别加入溴的四氯化碳稀溶液，使溴水褪色者为 HO—C₆H₃(OH)—CH=CH₂，

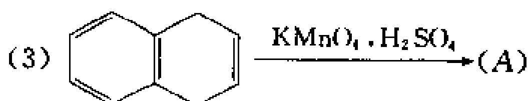
无此现象者为 CH₃—C₆H₄—COOH。

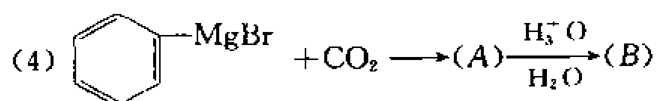
10.5　完成下列反应式：



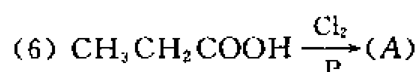
(1) $CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{(A)} CH_3CH_2OH \xrightarrow{(B)} CH_3COOH \xrightarrow{(C)} (D) \xrightarrow{(E)} CH_3C(=O)-NH_2$

(2) 

(3) 

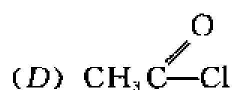




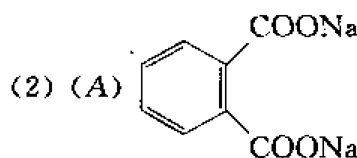


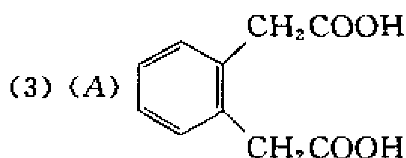
【答】

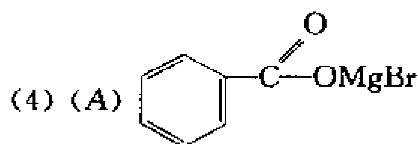
(1) (A) H_2O, H_3PO_4,压力　　(B) $KMnO_4, H_2SO_4$　　(C) PCl_5

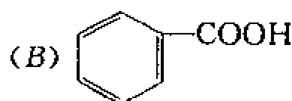


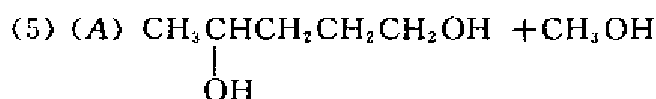
(E) NH_3











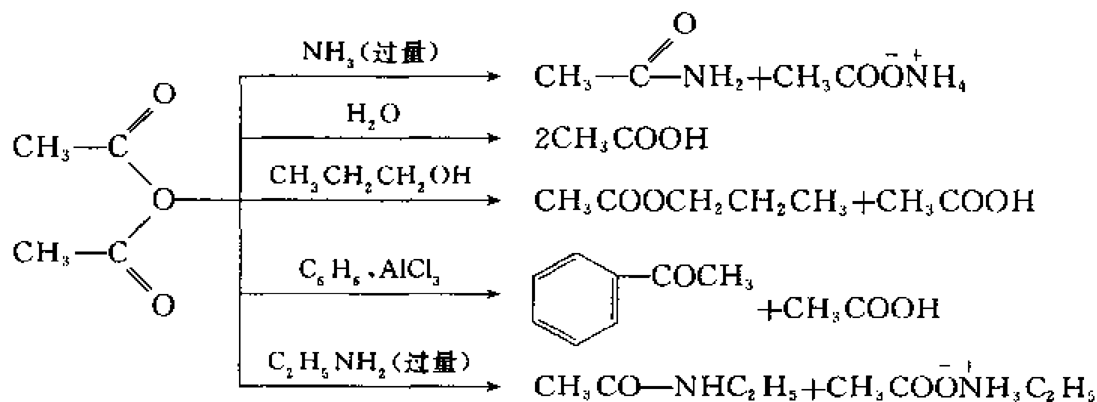


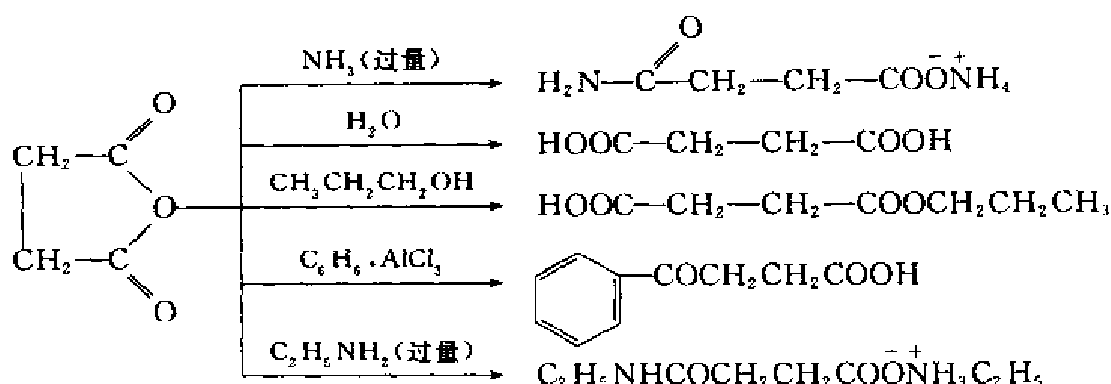
10.6　写出乙酸酐和丁二酸酐分别与下列各种试剂作用的产物：

(1) NH_3(过量)　　(2) H_2O　　(3) $CH_3CH_2CH_2OH$

(4) $C_6H_6, AlCl_3$　　(5) $CH_3CH_2NH_2$(过量)

【答】





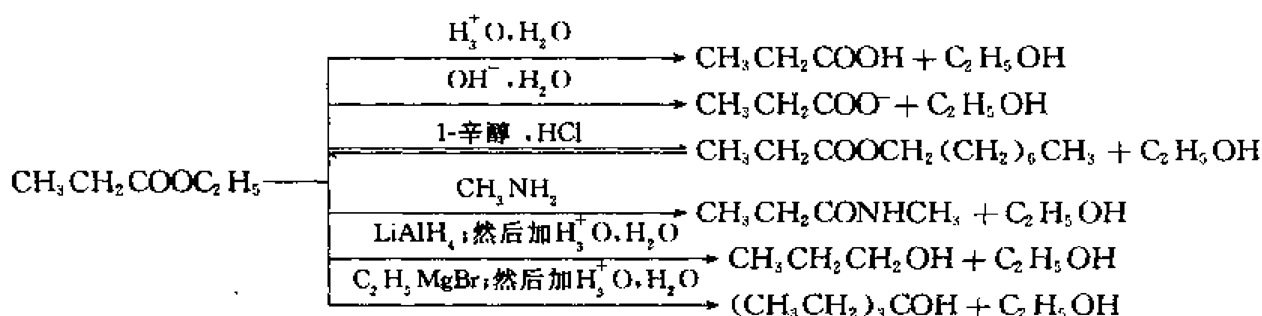
10.7 写出丙酸乙酯与下列各试剂作用的产物：

(1) H_3^+O, H_2O　　(2) OH^-, H_2O　　(3) 1-辛醇, HCl

(4) CH_3NH_2　　(5) $LiAlH_4$; 然后加 H_3^+O, H_2O

(6) C_2H_5MgBr; 然后加 H_3^+O, H_2O

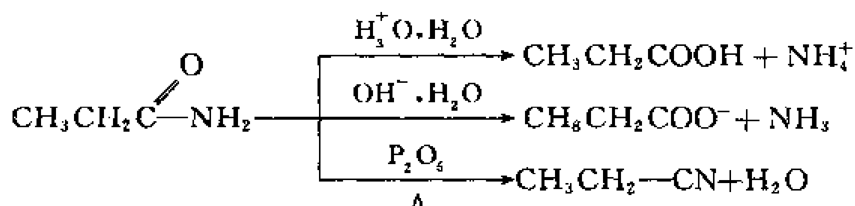
【答】



10.8 写出丙酰胺与下列各试剂作用的产物：

(1) H_3^+O, H_2O　　(2) OH^-, H_2O　　(3) P_2O_5, 加热

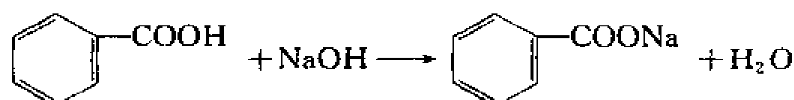
【答】

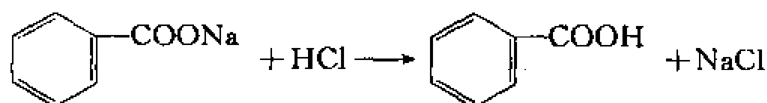


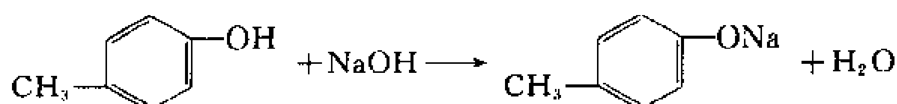
10.9 试设计分离苯甲酸、对甲苯酚和环己醇混合物的步骤，并写出有关反应式。

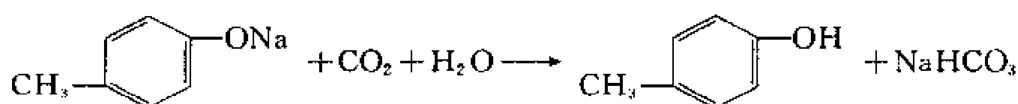
【答】 首先用稀 NaOH 溶液抽提，苯甲酸和对甲苯酚溶解，分离出环己醇。然后向碱溶液通入 CO_2，对甲苯酚游离出来。最后用稀盐酸中和水溶液至强酸性，苯甲酸成固体析出，过滤得以分离出来。

有关反应式如下：









10.10 写出实现下列变化的反应式：

(1) 乙烯⟶丙酸

(2) 正丙醇⟶2-甲基丙酸

(3) 溴苯⟶苯甲酰胺

(4) 甲苯⟶苯乙酸

(5) $(CH_3)_3CCH_2COOCH_3 \longrightarrow (CH_3)_3CCH_2CH_2Br$

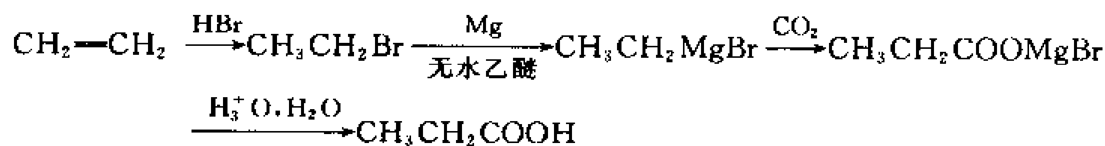
(6) $(CH_3)_2C{=}O \longrightarrow (CH_3)_2C(OH){-}COOH$

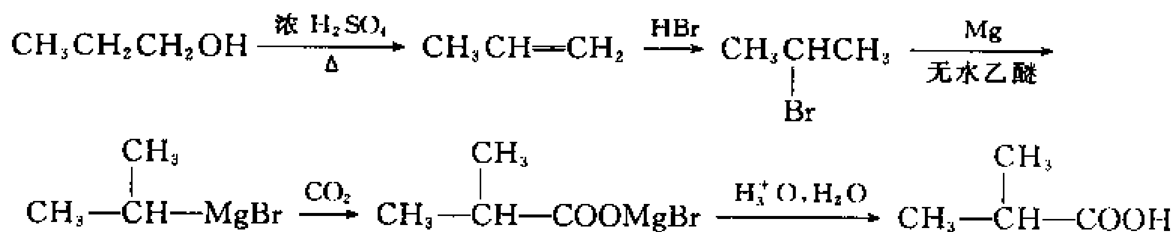
【答】

(1) 乙烯⟶丙酸

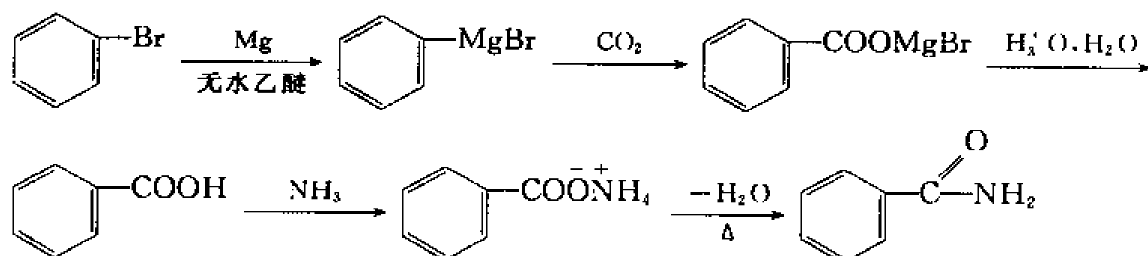
$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2Br \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg} CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{CO_2} CH_3CH_2COOMgBr \xrightarrow{H_3^+O, H_2O} CH_3CH_2COOH$$

(2) 正丙醇⟶2-甲基丙酸

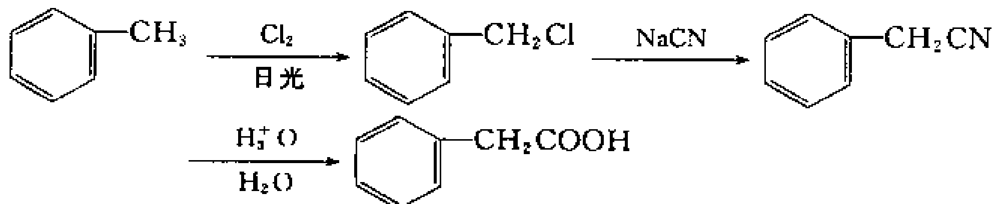


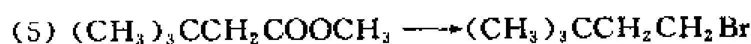


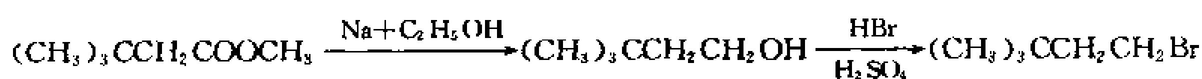
(3) 溴苯⟶苯甲酰胺

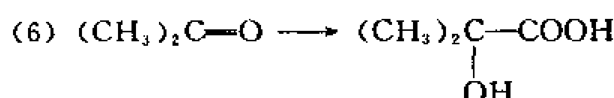


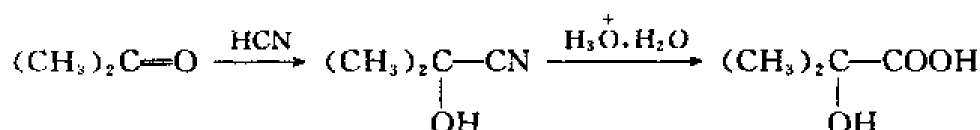
(4) 甲苯⟶苯乙酸



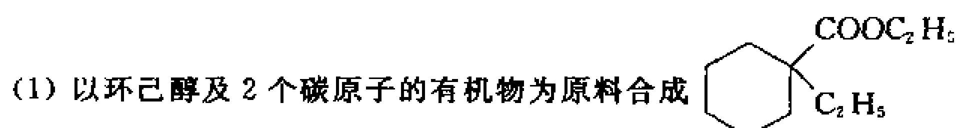








10.11 从指定原料出发合成下列各化合物：



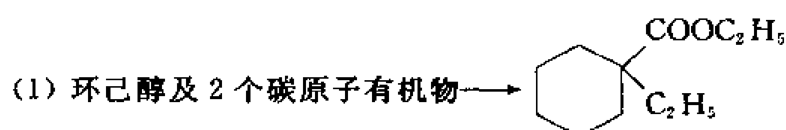
(2) 以苯和甲苯为原料合成三苯甲醇$(C_6H_5)_3COH$；

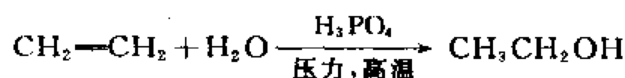
(3) 以乙烯和丙烯为原料合成3-甲基丁酸。

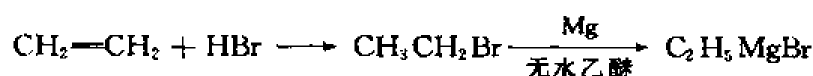
【答】

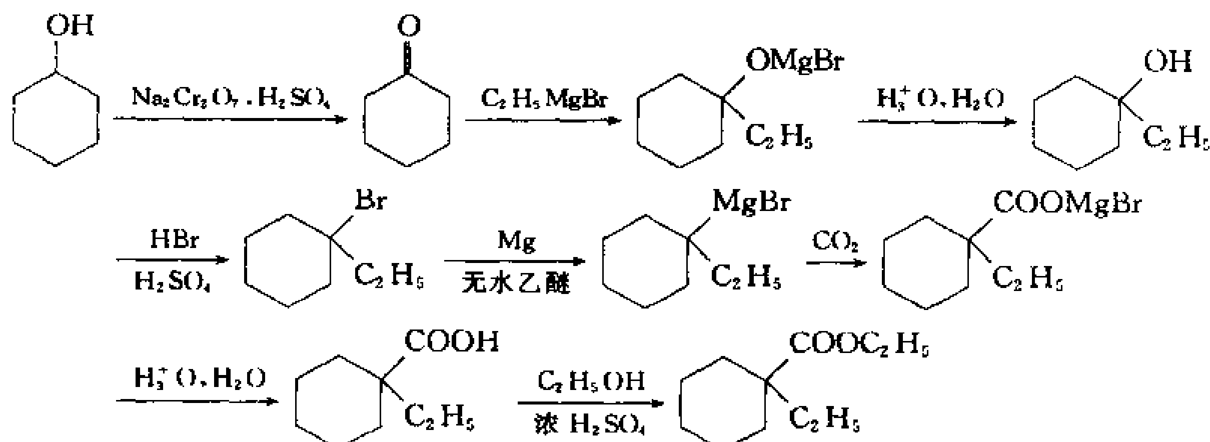


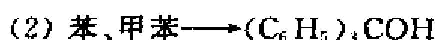


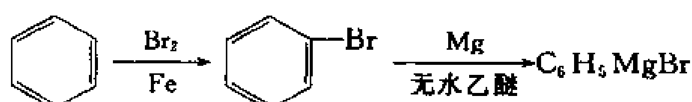


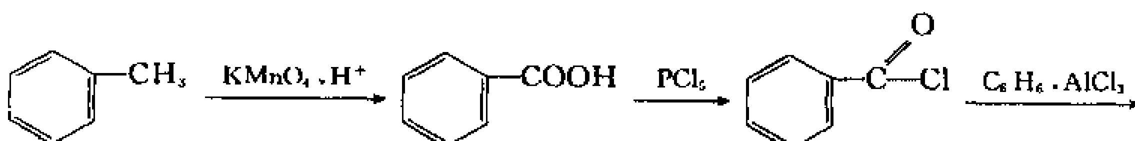


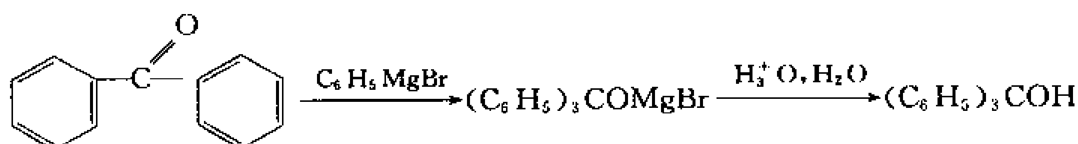




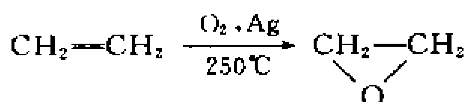


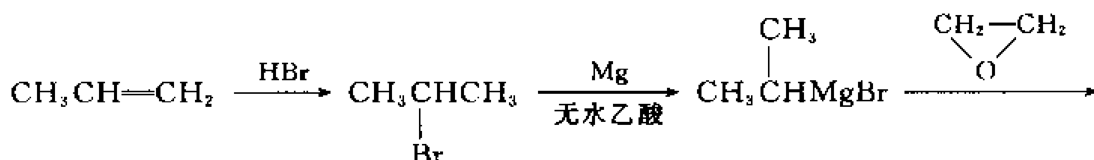


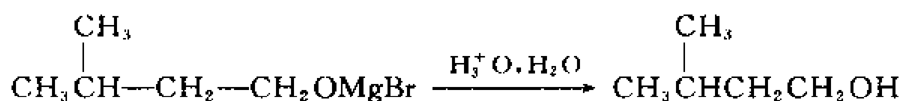


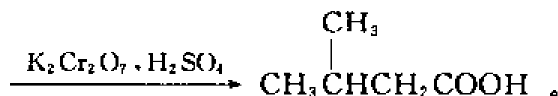


(3) 乙烯、丙烯⟶3-甲基丁酸









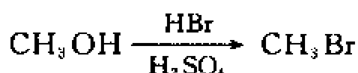
10.12 以甲醇、乙醇、丙醇及无机试剂为原料，经乙酰乙酸乙酯合成下列化合物。

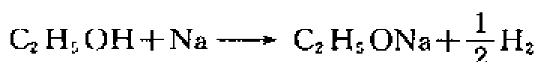
(1) 3-甲基-2-戊酮　　(2) α-甲基丁酸

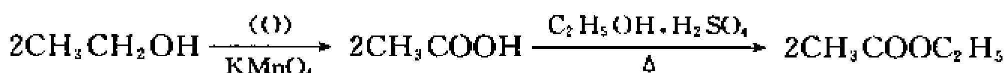
(3) γ-戊酮酸　　(4) 2,5-己二酮

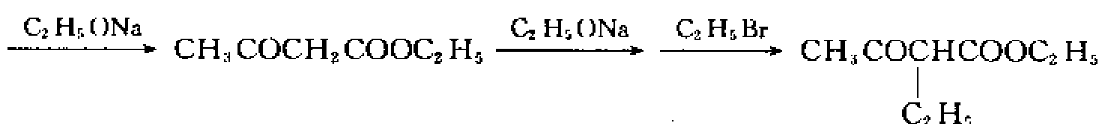
【答】

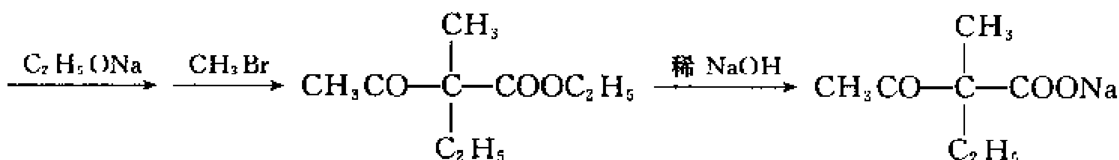
(1) 3-甲基-2-戊酮

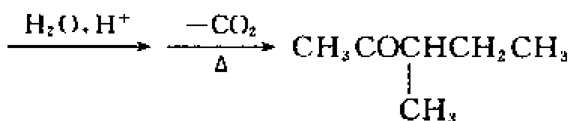
　



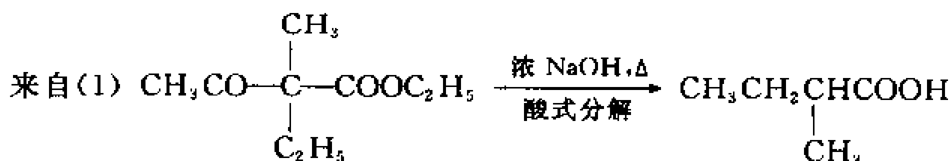




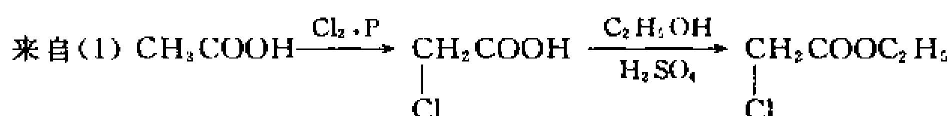


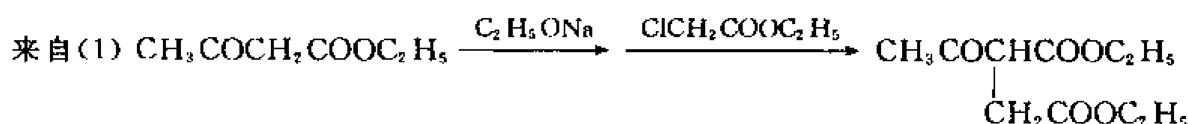


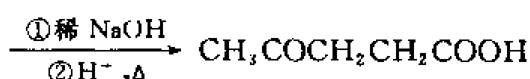
(2) α-甲基丁酸



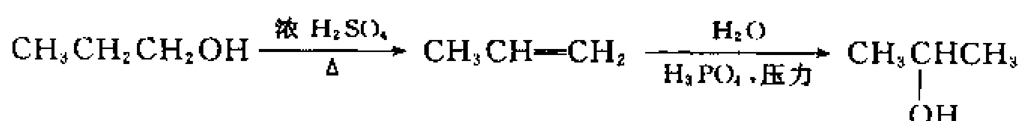
(3) γ-戊酮酸

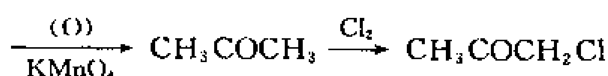


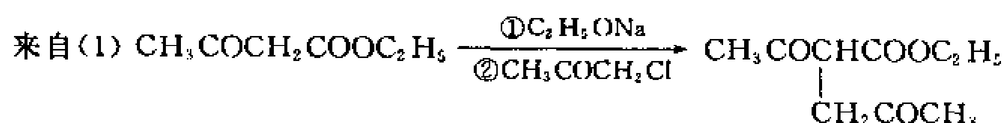


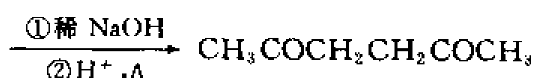


(4) 2,5-己二酮









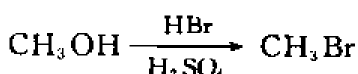
10.13 以甲醇、乙醇、丙烯及丙二酸二乙酯为原料合成下列化合物。

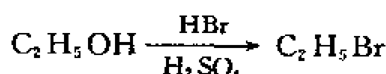
(1) 2-甲基丁酸　　(2) 2,3-二甲基丁酸

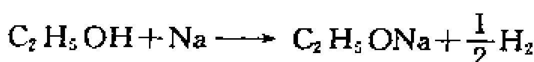
(3) 己二酸　　(4) 1,3-环戊二甲酸

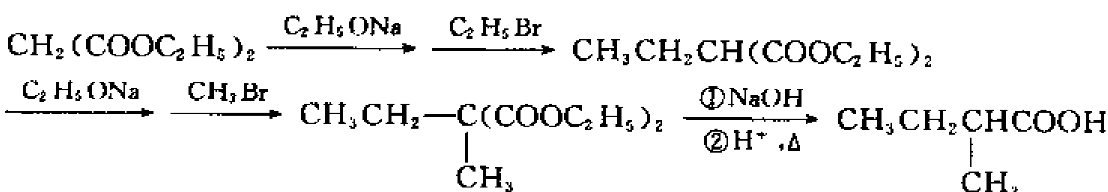
【答】

(1) 2-甲基丁酸



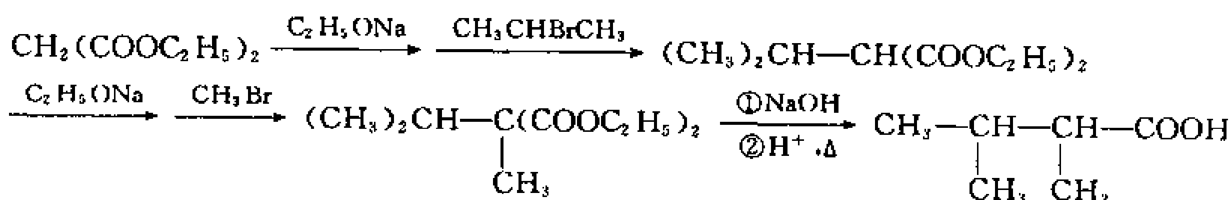




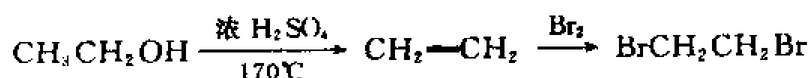


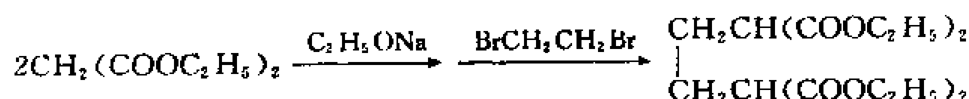
(2) 2,3-二甲基丁酸





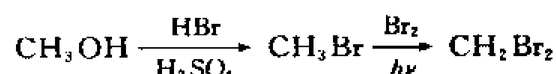
(3) 己二酸

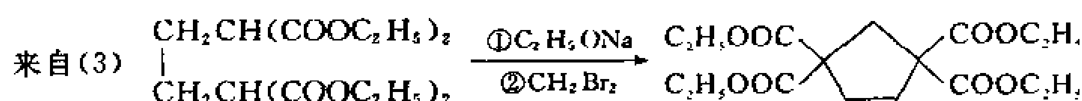


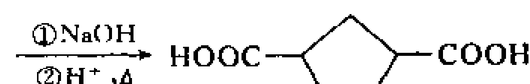




(4) 1,3-环戊二酸

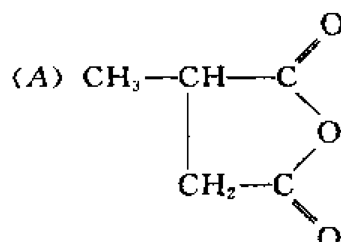


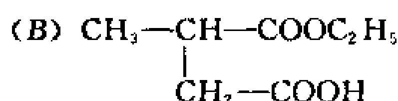


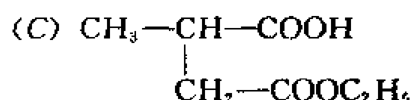


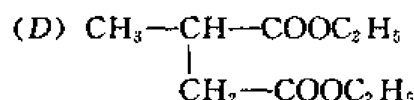
10.14　某化合物(A)的分子式为 $C_5H_6O_3$，它能与乙醇作用得到 2 个互为异构体的化合物(B)和(C)。(B)和(C)分别与亚硫酰氯($SOCl_2$)作用后，再加入乙醇，得到相同的化合物(D)。试推测(A)、(B)、(C)、(D)的构造式，并写出有关的反应式。

【答】 各化合物的构造式为：

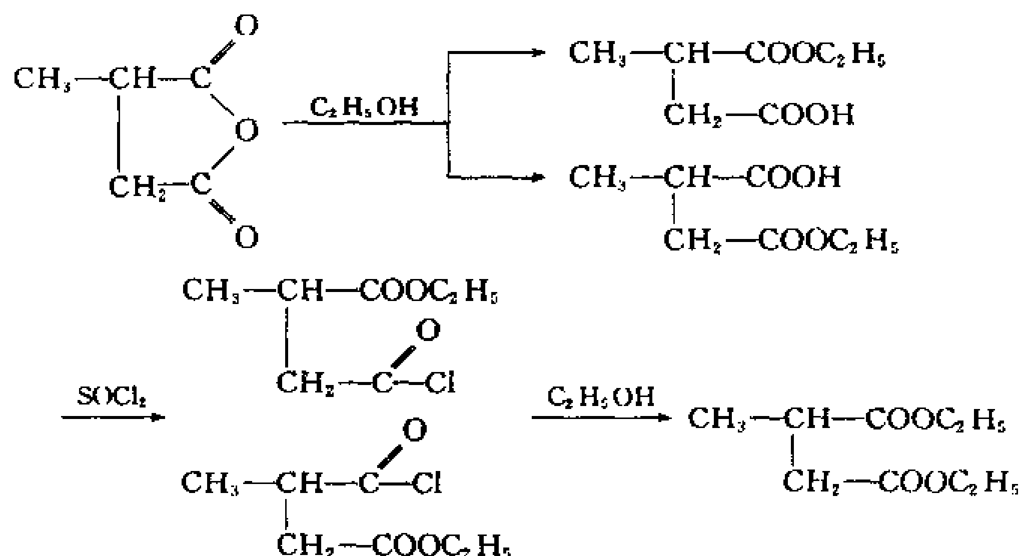








有关的反应式如下：



10.15　有一未知化合物(A)能和苯肼发生反应，和 NaOI 作用有碘仿生成。0.29g(A)用 25mL 0.1mol/L KOH 溶液恰好中和，(A)分子中的碳链不带支链。试推测(A)的构造式。

【答】 设化合物(A)的相对分子质量为 M，则：

$$M=\frac{0.29}{0.1\times\frac{25}{1000}}=116$$

又根据题意，(A)应具 $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_n COOH$ 构造，通过下面计算求 n 值：

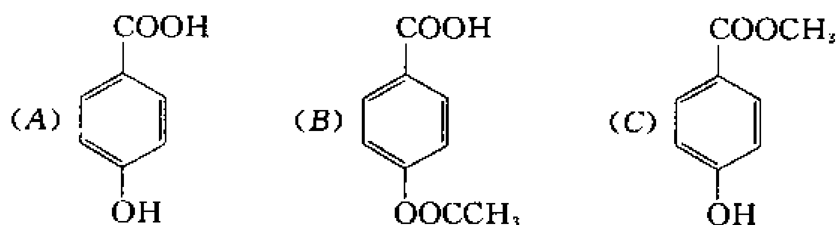
$$14n=116-(43+45)$$

$$n=2$$

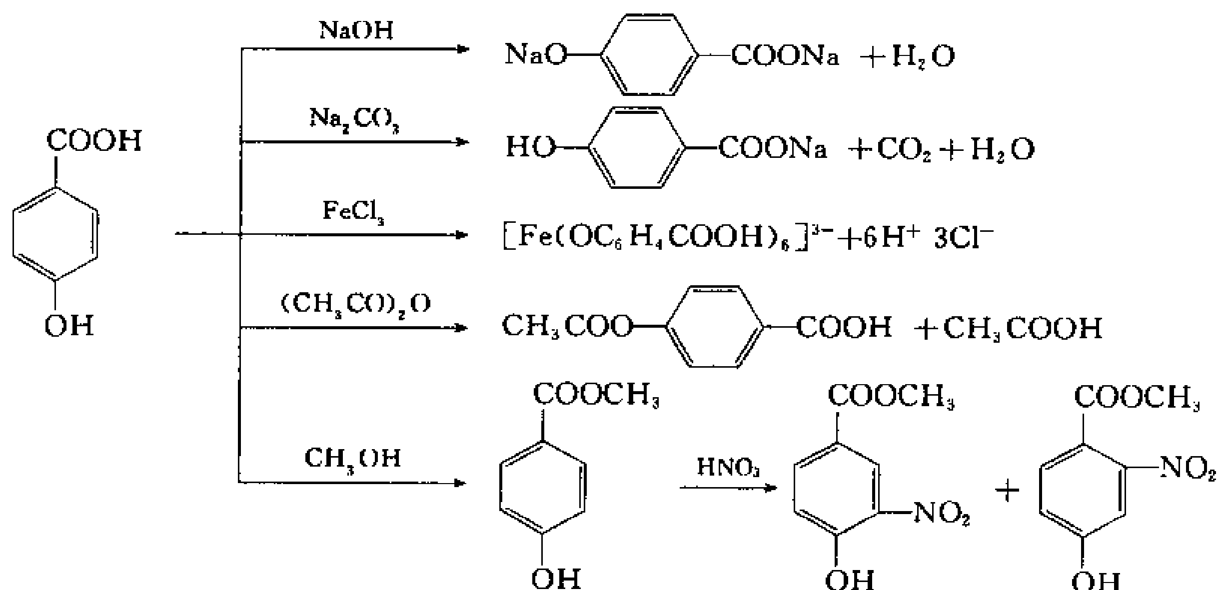
∴(A)的构造式为 $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_2-COOH$ 。

10.16　某化合物(A)的分子式为 $C_7H_6O_3$，能溶于 NaOH 及 Na_2CO_3 溶液；它与 $FeCl_3$ 有颜色反应；与 $(CH_3CO)_2O$ 作用生成 $C_9H_8O_4$(B)；与甲醇作用生成香料物质 $C_8H_8O_3$(C)，把(C)硝化得到 2 种一元硝基化合物。试推测化合物(A)、(B)、(C)的构造式，并写出有关的反应式。

【答】 各化合物的构造式为：



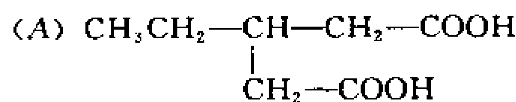
有关反应式如下：

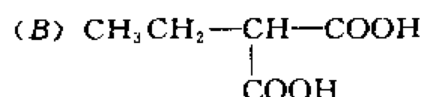


10.17　某一化合物(A)的分子式为 $C_7H_{12}O_4$，已知其为羧酸。(A)依次与下列试剂作用：(1) $SOCl_2$；(2) C_2H_5OH；(3) 催化加氢；(4) 与浓硫酸一起加热；(5) $KMnO_4$ 氧化，最后得到 1 个二元羧酸(B)。将(B)单独加热则生成丁酸。试推测(A)、(B)的构造式，并写出各步反

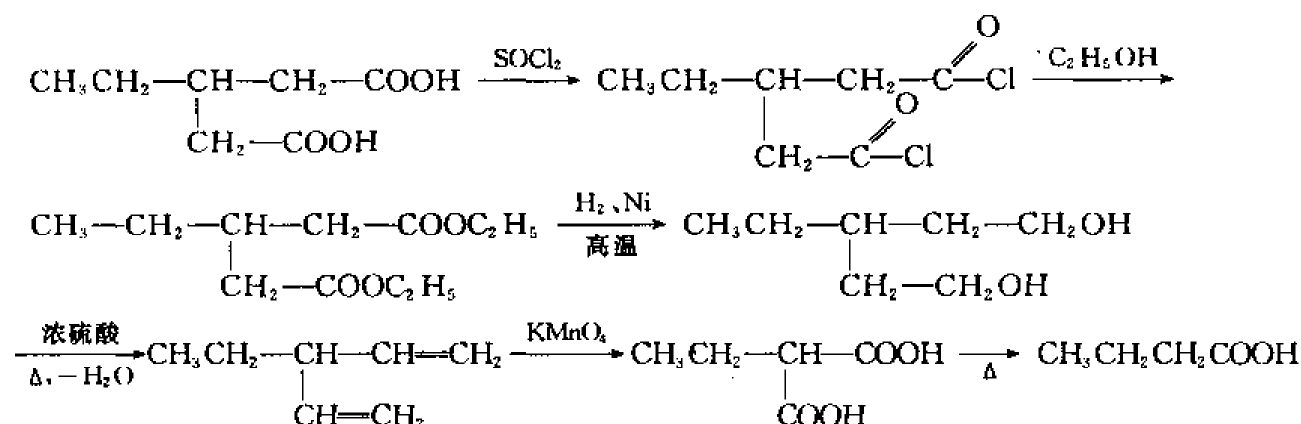
应式。

【答】 化合物的构造式为





反应式如下：



2.10 含氮化合物

2.10.1 基本内容和重点要求

(1) 硝基化合物、胺、腈、重氮化合物和偶氮化合物的构造、化学性质；

(2) 季铵盐和季铵碱；

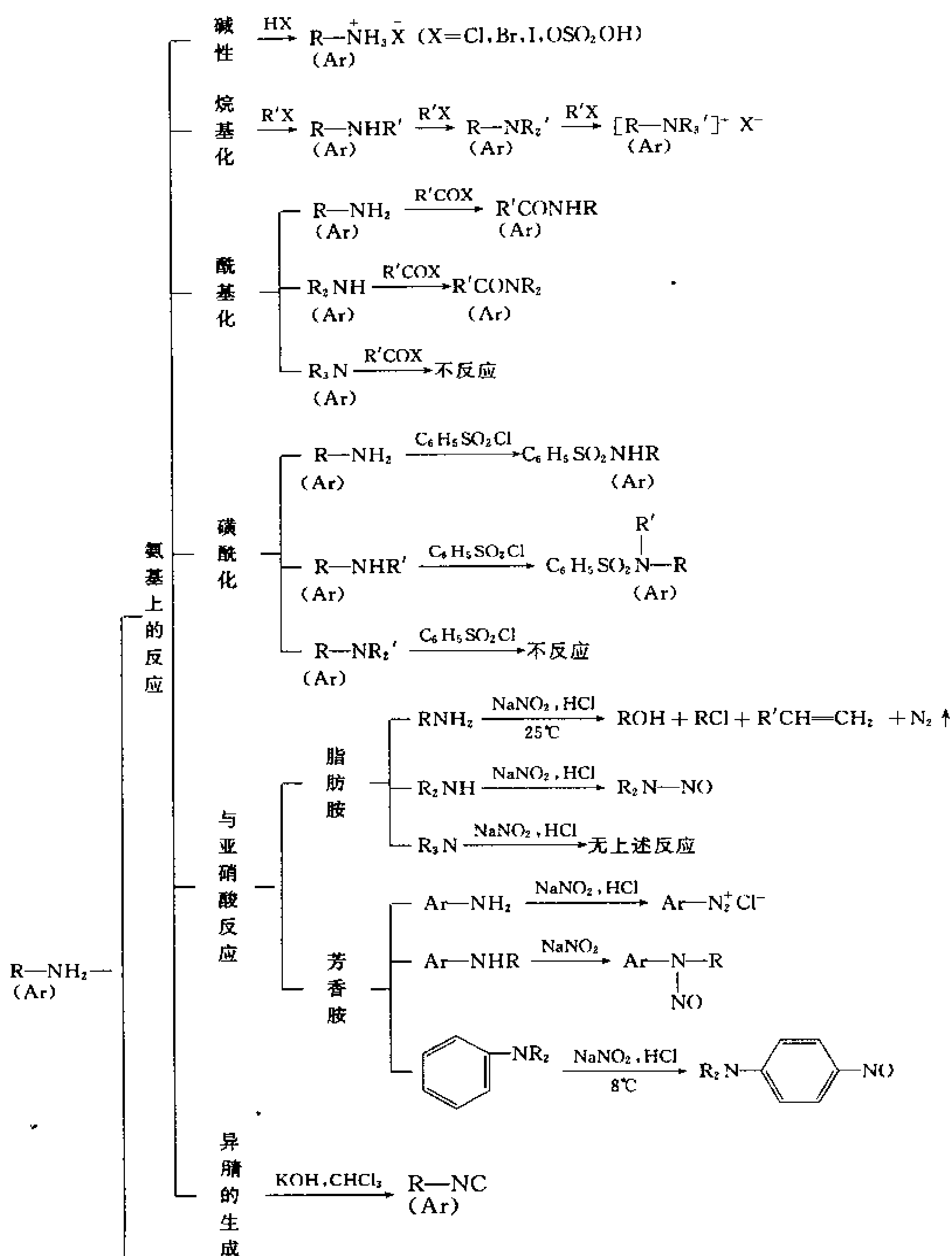
(3) 芳香族伯胺的重氮化反应；重氮盐的性质及其在有机合成上的应用。

重点掌握胺的结构与碱性变化规律；胺的化学性质；霍夫曼热消去反应；重氮盐及其在有机合成上的应用。

2.10.2 胺和重氮盐的化学性质图解

(1) 胺

(参见下页图解)


R—NH₂ (Ar)
氨基上的反应
碱性
HX
R—N⁺H₃X⁻ (X=Cl, Br, I, OSO₂OH) (Ar)
烷基化
R'X
R—NHR' (Ar)
R'X
R—NR₂' (Ar)
R'X
[R—NR₃']⁺ X⁻ (Ar)
酰基化
R—NH₂ (Ar)
R'COX
R'CONHR (Ar)
R₂NH (Ar)
R'COX
R'CONR₂ (Ar)
R₃N (Ar)
R'COX
不反应
磺酰化
R—NH₂ (Ar)
C₆H₅SO₂Cl
C₆H₅SO₂NHR (Ar)
R—NHR' (Ar)
C₆H₅SO₂Cl
C₆H₅SO₂N(R')—R (Ar)
R—NR₂' (Ar)
C₆H₅SO₂Cl
不反应
与亚硝酸反应
脂肪胺
RNH₂
NaNO₂, HCl
25℃
ROH + RCl + R'CH═CH₂ + N₂↑
R₂NH
NaNO₂, HCl
R₂N—NO
R₃N
NaNO₂, HCl
无上述反应
芳香胺
Ar—NH₂
NaNO₂, HCl
Ar—N₂⁺Cl⁻
Ar—NHR
NaNO₂
Ar—N(NO)—R
NR₂
NaNO₂, HCl
8℃
R₂N—
—NO
异腈的生成
KOH, CHCl₃
R—NC (Ar)

芳环上的反应

卤化

NH_2 $\xrightarrow{3Br_2}$ NH_2, Br, Br, Br ↓（白色）

硝化

NH_2 $\xrightarrow{H_2SO_4}$ $\overset{+}{N}H_3\,HSO_4^-$ $\xrightarrow{HNO_3}$ $\overset{+}{N}H_3\,HSO_4^-$, NO_2 $\xrightarrow{NaOH}$ NH_2, NO_2

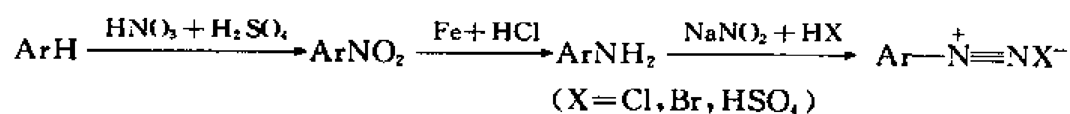
NH_2 $\xrightarrow{R'COX}$ $NHCOR'$ $\xrightarrow{HNO_3,醋酸}$ $NHCOR'$, NO_2 $\xrightarrow[\Delta]{H_2O}$ NH_2, NO_2

$NHCOR'$ $\xrightarrow{HNO_3,醋酐}$ $NHCOR'$, NO_2 $\xrightarrow[\Delta]{H_2O}$ NH_2, NO_2

磺化

NH_2 $\xrightarrow{H_2SO_4}$ $\overset{+}{N}H_3\,HSO_4^-$ $\xrightarrow[\Delta]{-H_2O}$ $NHSO_3H$ $\xrightarrow{180\sim190℃}$ NH_2, SO_3H （$\overset{+}{N}H_3$, SO_3^-）

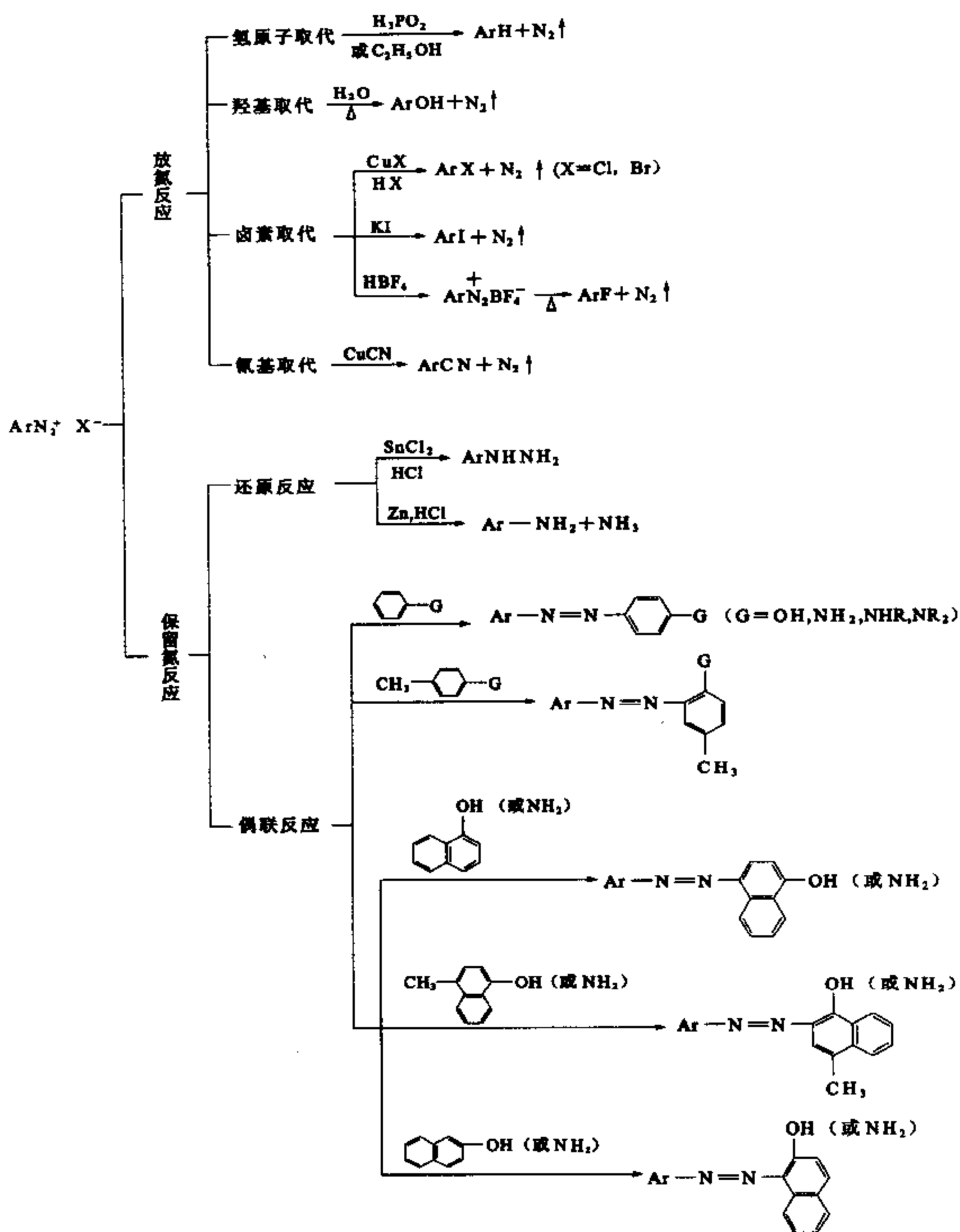
（2）重氮盐



$$ArH \xrightarrow{HNO_3+H_2SO_4} ArNO_2 \xrightarrow{Fe+HCl} ArNH_2 \xrightarrow{NaNO_2+HX} Ar-\overset{+}{N}\equiv NX^-$$

$$(X=Cl,Br,HSO_4)$$

（参见下页图解）



$ArN_2^+X^-$
放氮反应
氢原子取代
H_3PO_2
或C_2H_5OH
$ArH+N_2\uparrow$
羟基取代
H_2O
Δ
$ArOH+N_2\uparrow$
卤素取代
CuX
HX
$ArX+N_2\uparrow$ (X=Cl, Br)
KI
$ArI+N_2\uparrow$
HBF_4
$Ar\overset{+}{N_2}BF_4^-$
Δ
$ArF+N_2\uparrow$
氰基取代
CuCN
$ArCN+N_2\uparrow$
保留氮反应
还原反应
$SnCl_2$
HCl
$ArNHNH_2$
Zn,HCl
$Ar-NH_2+NH_3$
偶联反应
G
Ar—N=N—
G ($G=OH,NH_2,NHR,NR_2$)
CH_3
G
Ar—N=N
G
CH_3
OH (或NH_2)
Ar—N=N
OH (或NH_2)
CH_3
OH (或NH_2)
Ar—N=N
OH (或NH_2)
CH_3
OH (或NH_2)
Ar—N=N
OH (或NH_2)

2.10.3 解题示例

【例 2.10.1】 比较下列化合物的碱性强弱，并从结构上予以解释。



$CH_3\overset{-}{N}H\ \overset{+}{Na}$　　$CH_3CH_2NH_2$　　$[(CH_3)_2CH]_3N$　　CH_3CONH_2

【答】 有机含氮化合物的碱性强弱一般可由其共轭酸的酸性强弱来判断，若共轭酸的酸性弱，其共轭碱的碱性就强，反之亦然。也可以从氮原子上的电子云密度大小和位阻看其是否容易与质子结合来判断。

$CH_3\overset{-}{N}H$ 是 CH_3NH_2 的共轭碱，CH_3NH_2 的酸性极弱，故 $CH_3\overset{-}{N}H$ 是强碱，它的碱性强于 $CH_3CH_2NH_2$，但$[(CH_3)_2CH]_3N$ 是叔胺，氮原子上连有 3 个体积较大的异丙基，氮原子周围基团较拥挤，使氮原子的一对未共享电子不易与质子结合，因而$[(CH_3)_2CH]_3N$ 的碱性比 $CH_3CH_2NH_2$ 弱。CH_3CONH_2 为酰胺，酰基是吸电子基，氮原子的孤对电子与C═O形成 p,π 共轭，酰基的吸电子诱导效应和吸电子的共轭效应降低了氮原子上的电子云密度，使碱性下降。故上述化合物的碱性由强到弱的顺序为：



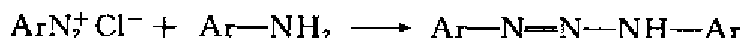
$$CH_3\overset{-}{N}H\ \overset{+}{Na}>CH_3CH_2NH_2>[(CH_3)_2CH]_3N>CH_3CONH_2$$

【例 2.10.2】 解释下列实验现象：

(1) 芳香族伯胺重氮化时需要用过量的强酸和保持低温。

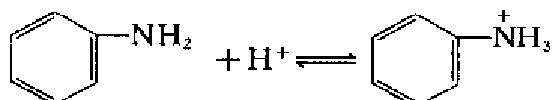
(2) 苯胺的硝化产物中约三分之一是对硝基苯胺，三分之二是间硝基苯胺。

【答】 (1) 芳香族伯胺的重氮化反应需要在低温和强酸介质中进行，所用的盐酸(或硫酸)需过量。保持 0～5℃ 的低温是防止生成的重氮盐分解；过量强酸的存在下能使 Ar—NH_2 转变成 Ar—$\overset{+}{N}H_3$，从而降低了与亲电试剂反应的活性，以防止重氮盐与未反应的芳香族伯胺起偶合(联)反应。



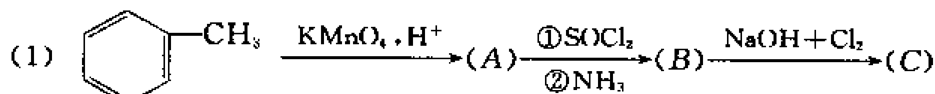
$$ArN_2^+Cl^- + Ar—NH_2 \longrightarrow Ar—N═N—NH—Ar$$

(2) 在强酸介质中苯胺生成盐，有如下的平衡体系：



由于—$\overset{+}{N}H_3$ 是间位定位基，所以硝化的主要产物是间硝基苯胺。但在平衡体系中也有苯胺存在，由于氨基的邻位有位阻效应，所以硝化产物中约有三分之一的对硝基苯胺。

【例 2.10.3】 完成下列反应式：

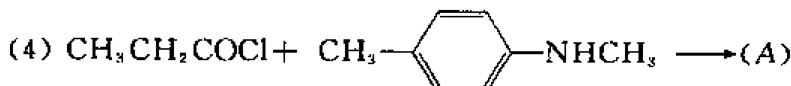


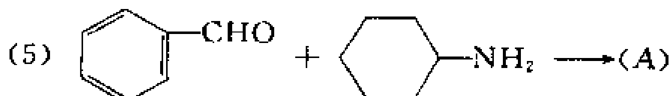
(2) $[(C_2H_5)_3NCH_2CH_2COCH_3]^+OH^- \xrightarrow{\Delta} (A)+(B)$

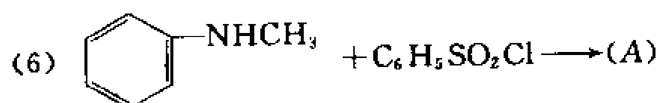


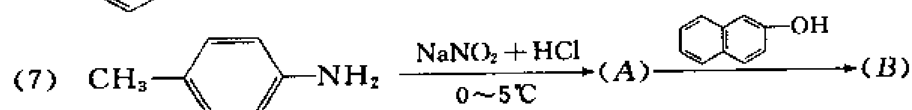
(3) $(C_2H_5)_3N+(CH_3)_2CHBr \longrightarrow (A)$

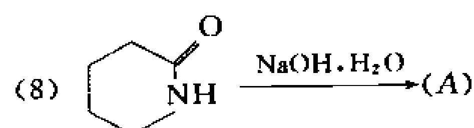




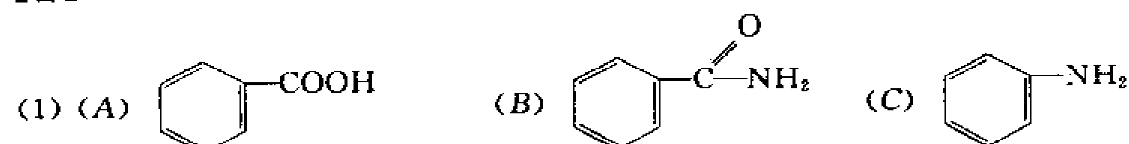


(6) 

(7) 

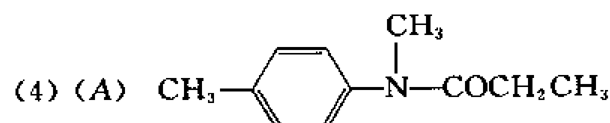
(8) 

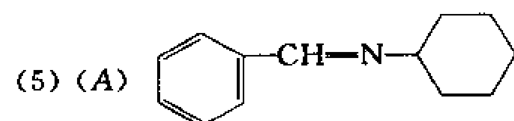
【答】

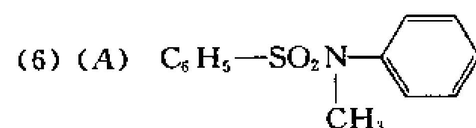
(1) 

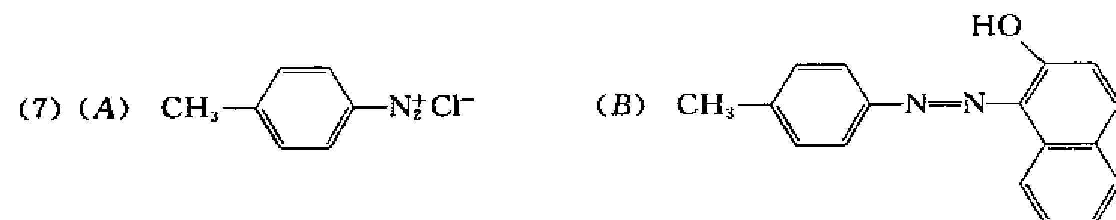
(2) (*A*)+(*B*)为:$(C_2H_5)_3N + CH_2{=}CHCOCH_3$

(3) (*A*) $[(C_2H_5)_3N-CH(CH_3)_2]^+Br^-$

(4) 

(5) 

(6) 

(7) 

(8) (*A*) $H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2COONa$

【例 2.10.4】 对氨基苯磺酸 $H_2N-C_6H_4-SO_3H$ 具有以下性质:

(1) 熔点很高(280~300℃); (2) 难溶于水和有机溶剂;

(3) 溶于 NaOH 水溶液; (4) 不溶于盐酸。

如何解释这些现象呢?

【答】 对氨基苯磺酸分子内部有一个碱性基团 $-NH_2$ 和一个酸性基团 $-SO_3H$,因此它是一个偶极离子 $H_3\overset{+}{N}-C_6H_4-SO_3^-$。据此,对上述现象可解释如下:

(1) 因是离子型化合物。

(2) 由于是离子型的，故难溶于有机溶剂。难溶于水是偶极盐的典型性质，并非所有盐都能溶于水。

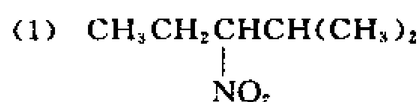
(3) H_3^+N— 中的 H^+ 被 OH^- 夺走，生成可溶性的盐 H_2N—⟨苯环⟩—SO_3Na。

(4) —SO_3^- 的碱性太低，不能从一般的强酸接受 H^+。

2.10.4 习题及参考答案

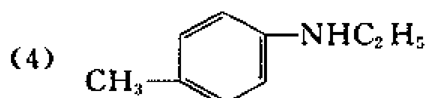
11. 含氮化合物

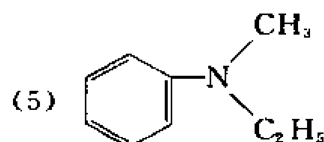
11.1 命名下列各化合物：

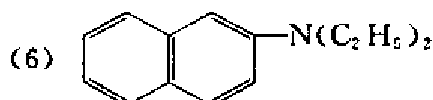
(1) 

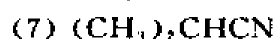
(2) 

(3) 

(4) 

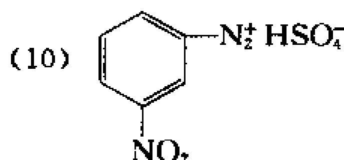
(5) 

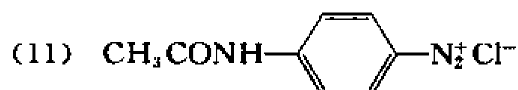
(6) 

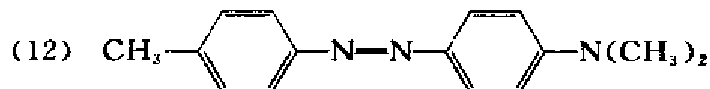
(7) 

(8) 

(9) 

(10) 

(11) 

(12) 

【答】 (1) 3-硝基-2-甲基戊烷　　(2) 甲异丙胺

(3) 1,4-丁二胺　　(4) N-乙基对甲苯胺

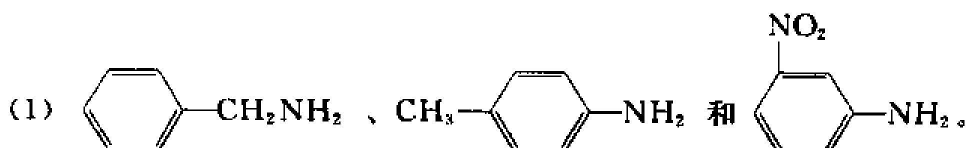
(5) N-甲基-N-乙基苯胺　　(6) N,N-二乙基-β-萘胺

(7) 2-甲基丙腈(异丁腈)　　(8) 碘化三甲基异丙基铵

(9) 氢氧化四乙基铵　　(10) 间硝基重氮苯硫酸盐

(11) 对乙酰胺基重氮苯盐酸盐　　(12) 对甲基对二甲胺基偶氮苯

11.2 按碱性由强到弱的顺序排列下列各组化合物，并说明理由。

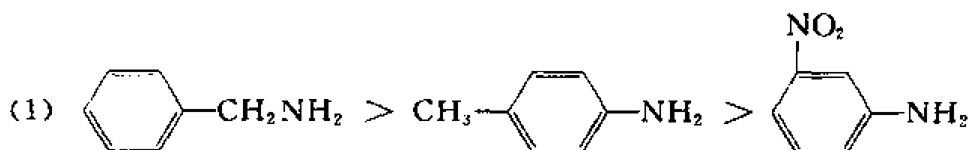
(1) 

(2) CH_3CONH_2、CH_3NH_2、NH_3、$C_6H_5-NH_2$ 和 $CH_3-C_6H_4-NH_2$。

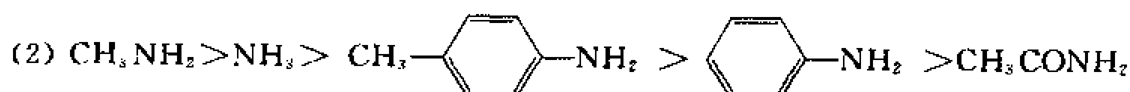
(3) 苯胺、N-甲基苯胺和乙酰苯胺。

(4) 苯胺、2,4-二硝基苯胺、3,5-二硝基苯胺和 2,4,6-三硝基苯胺。

【答】



因为 $C_6H_5-CH_2NH_2$ 具脂肪胺性质，后两者属于芳香胺，脂肪胺的碱性比芳香胺强；在后两者中，对甲苯胺有推电子的甲基，通过甲基的推电子超共轭效应和诱导效应，使氨基氮原子上的电子云密度升高，因而碱性增强。而间硝基苯胺连有吸电子的硝基，通过诱导效应，使氨基氮原子上的电子云密度下降，因而碱性下降。



甲胺属于脂肪胺，因有甲基推电子作用，使氨基氮上电子云密度升高，其碱性强于氨、芳香胺和酰胺；芳香胺和酰胺中存在诱导效应和共轭效应，结果使氨基氮上电子云密度降低，所以碱性都比氨弱；对甲苯胺有甲基推电子，所以其碱性大于苯胺；在乙酰胺中，由于 p、π 共轭效应，使氨基氮上的电子云向电负性大的氧上转移，结果氮上电子云密度降低更多，因而碱性最弱。

(3) N-甲基苯胺>苯胺>乙酰苯胺

同苯胺比较，N-甲基苯胺的氨基上连有推电子的甲基，通过诱导效应使氮原子上的电子云密度增大，因而碱性增强；而在乙酰苯胺分子中，氨基的氮原子上连有吸电子的乙酰基，通过诱导效应和共轭效应，使氮原子上的电子云密度下降，因而碱性降低。

(4) 苯胺>3,5-二硝基苯胺>2,4-二硝基苯胺>2,4,6-三硝基苯胺

同苯胺相比较，后 3 种化合物的苯环上都连有吸电子的硝基，通过诱导、共轭效应，使氨基氮上的电子云密度降低，所以碱性都低于苯胺；由于 2,4,6-三硝基苯胺所连环上所连的吸电子硝基最多，致使其氨基氮上的电子云密度降低最厉害，所以碱性最弱；在 3,5-二硝基苯胺中的 2 个硝基只起吸电子的诱导效应作用，其氨基氮原子上的电子云密度比之所连 2 个硝基同时起吸电子诱导效应和共轭效应的 2,4-二硝基苯胺要稍高些，它的碱性也就比 2,4-二硝基苯胺强些。

11.3 用简便的化学方法区别下列各组化合物：

(1) 1-硝基丙烷、丙胺和 2-硝基-2-甲基丙烷。

(2) 乙醇、乙醛、乙酸和乙胺。

(3) 邻甲苯胺、N-甲基苯胺和 N,N-二甲基苯胺。

(4) 甲酰胺、正丁胺、二乙胺和二甲乙胺。

(5) 环己胺和苯胺。

(6) 苯胺盐酸盐和对氯苯胺。

【答】

(1) 首先在三者中加入稀盐酸,能溶解者为丙胺;然后在不作用的两者中再加稀氢氧化钠试验,能溶于氢氧化钠溶液者为 1-硝基丙烷,不溶者为 2-硝基-2-甲基丙烷。

(2) 首先用硝酸银的氨溶液试验,能发生银镜反应者为乙醛;然后把不作用的三者加入氯仿、氢氧化钾溶液一起加热,产生恶臭气味者为乙胺;在剩下的两者中加入冰醋酸和几滴浓硫酸,加热后产生酯的香味者为乙醇,无此现象者是乙酸。

(3) 在三者中加入对甲苯磺酰氯、氢氧化钠溶液试验,不作用者为 N,N-二甲基苯胺,溶于碱的水溶液中者为邻甲苯胺,析出固体者为 N-甲基苯胺。

(4) 首先在四种化合物中加入稀氢氧化钠溶液,加热时产生氨的气味者为甲酰胺;然后再在不反应的三者中加入对甲苯磺酰氯,仍不作用者为二甲乙胺,溶于碱溶液者为正丁胺,析出固体者为二乙胺。

(5) 用溴水试验,产生白色沉淀者为苯胺,不作用者是环己胺。

(6) 在两者中分别加入硝酸银溶液,立即析出白色沉淀者为苯胺盐酸盐,无此现象产生者为对氯苯胺。

11.4 用化学方法分离下列各组化合物:

(1) 苯胺、对氨基苯甲酸和苯酚。

(2) 苯胺、对甲苯酚、苯甲酸和甲苯。

(3) 正己醇、2-己酮、正己胺和三乙胺。

【答】 (1) 用稀盐酸抽提,苯胺和对氨基苯甲酸溶解,分离出苯酚。剩下的酸溶液用氢氧化钠溶液中和至呈强碱性,分离出苯胺;再用稀盐酸小心中和至呈中性,分离出对氨基苯甲酸。

(2) 首先用稀氢氧化钠溶液抽提,对甲苯酚和苯甲酸溶解,把不溶解的苯胺和甲苯先分离出来;然后在碱溶液中通入二氧化碳,分离出对甲苯酚,接着在剩下的溶液中加入稀盐酸至强酸性,进一步分离出苯甲酸。

把前面分离出的苯胺和甲苯混合液中加入稀盐酸进行抽提,苯胺溶解,分离出甲苯;然后在酸溶液中加入稀氢氧化钠中和至强碱性,分离出苯胺。

(3) 首先用稀盐酸抽提,正己胺和三乙胺溶解,把不溶解的正己醇和 2-己酮混合液分出来;然后在酸溶液中加入稀氢氧化钠中和至强碱性,把正己胺和三乙胺混合物分出。接着在正己胺和三乙胺混合液中加入对甲苯磺酰氯、氢氧化钠溶液,正己胺溶解,把不作用的三乙胺分出,接着向剩下的溶液中加入稀盐酸至酸性,煮沸,然后加稀氢氧化钠中和至强碱性,分出正己胺。

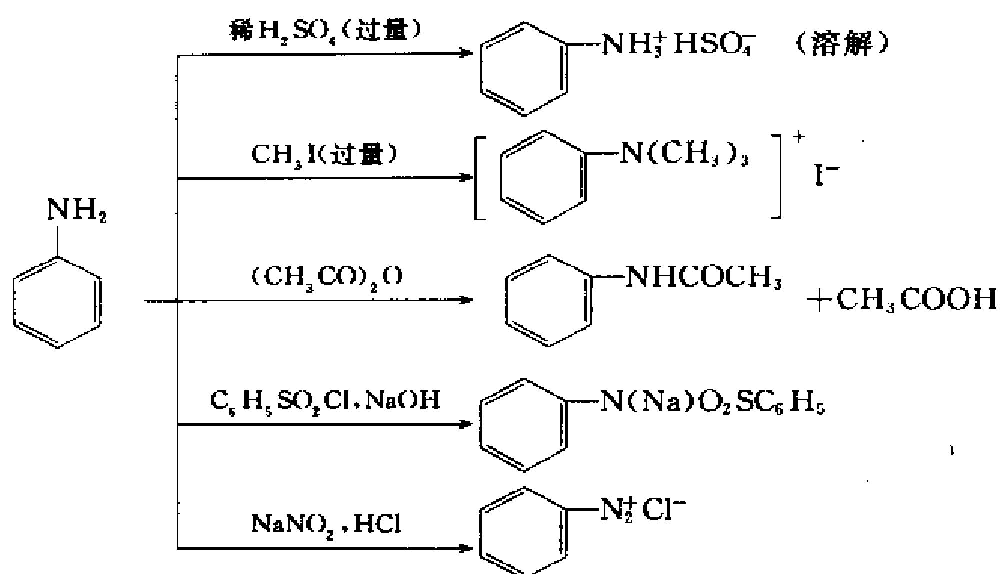
把前面分出的正己醇和 2-己酮混合液中加入饱和的亚硫酸氢钠溶液,2-己酮与之作用形成结晶析出,分出不作用的正己醇;接着向固体结晶物加稀盐酸,固体结晶物分解,使 2-己酮得以分离出来。

11.5 对比苯胺、N-甲基苯胺和 N,N-二甲基苯胺与下列试剂的反应(用反应式表示):

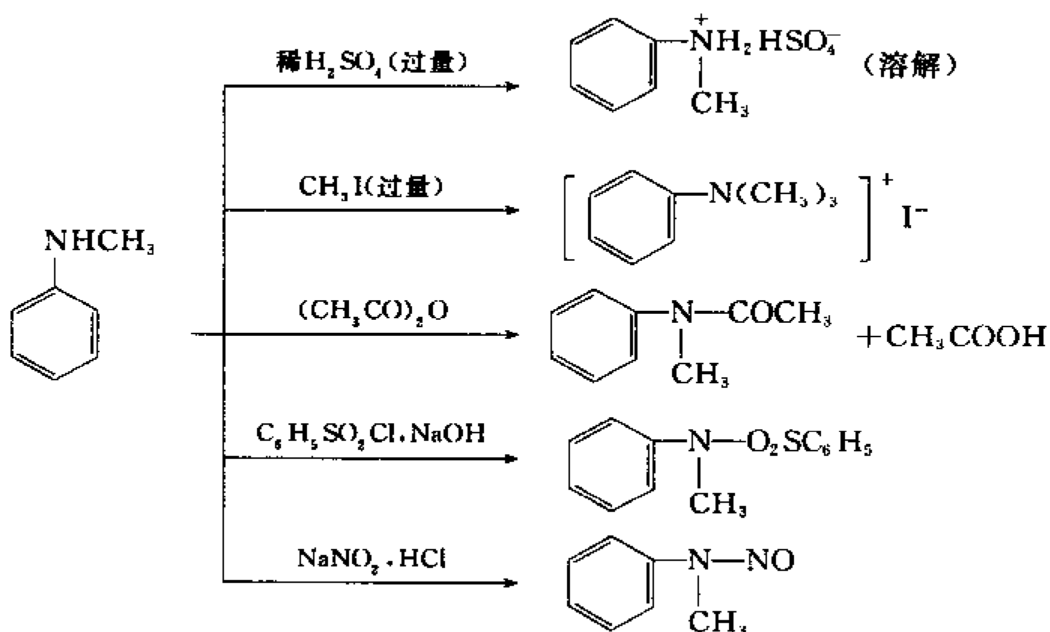
(1) 稀硫酸(过量)　(2) 碘甲烷(过量)　(3) 乙酐

(4) 苯磺酰氯,氢氧化钠(过量)　(5) 亚硝酸钠,盐酸

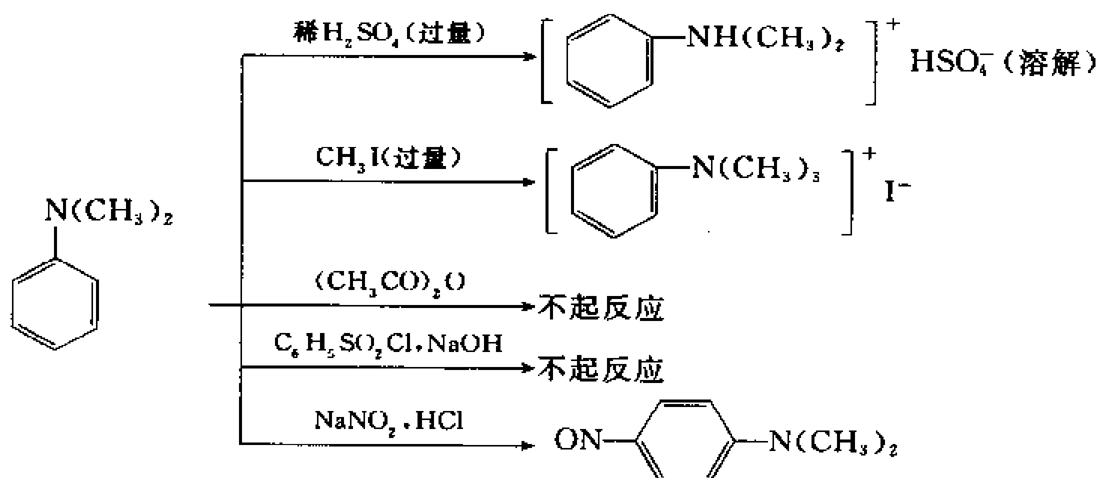
【答】



NH₂
稀H₂SO₄(过量)
NH₃⁺HSO₄⁻ (溶解)
CH₃I(过量)
N(CH₃)₃
I⁻
(CH₃CO)₂O
NHCOCH₃
+CH₃COOH
C₆H₅SO₂Cl,NaOH
N(Na)O₂SC₆H₅
NaNO₂,HCl
N₂⁺Cl⁻



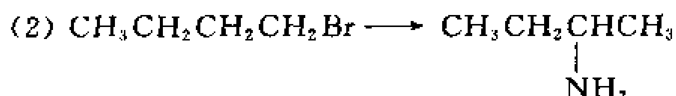
NHCH₃
稀H₂SO₄(过量)
NH₂HSO₄⁻
CH₃
(溶解)
CH₃I(过量)
N(CH₃)₃
I⁻
(CH₃CO)₂O
N—COCH₃
CH₃
+CH₃COOH
C₆H₅SO₂Cl,NaOH
N—O₂SC₆H₅
CH₃
NaNO₂,HCl
N—NO
CH₃

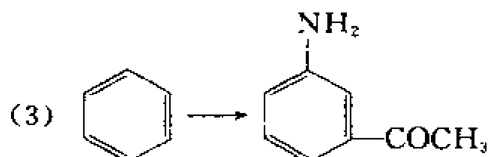


N(CH₃)₂
稀H₂SO₄(过量)
NH(CH₃)₂
HSO₄⁻(溶解)
CH₃I(过量)
N(CH₃)₃
I⁻
(CH₃CO)₂O
不起反应
C₆H₅SO₂Cl,NaOH
不起反应
NaNO₂,HCl
ON—
—N(CH₃)₂

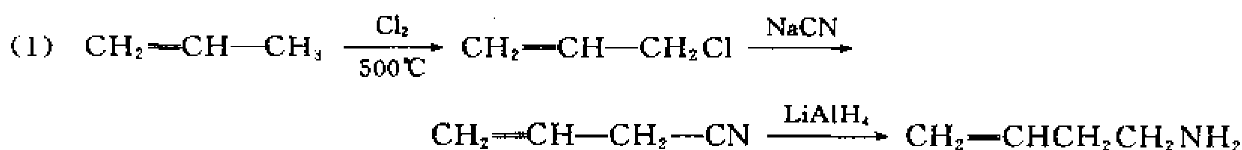
11.6 完成下列转变：

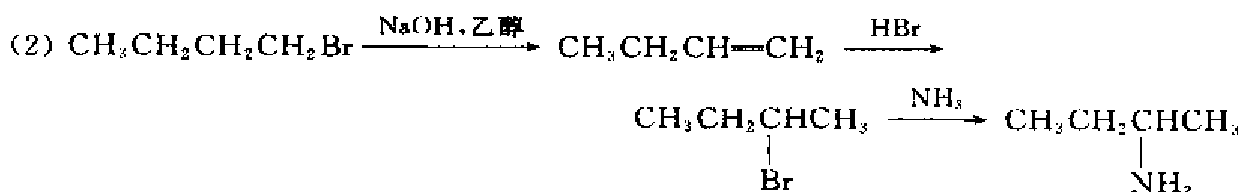


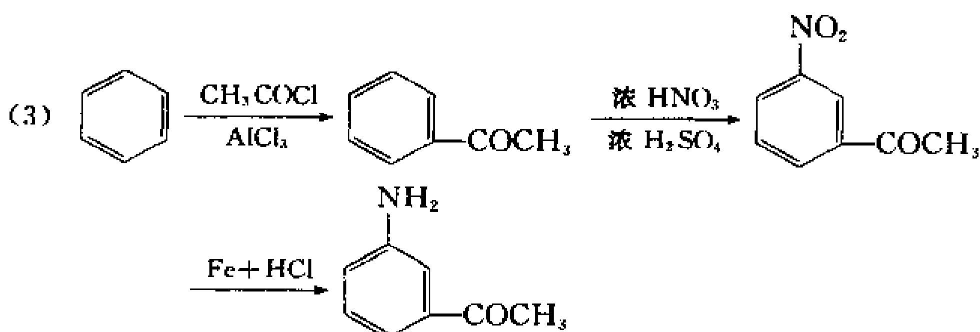




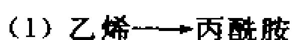
【答】





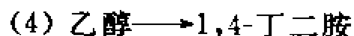


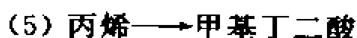
11.7 完成下列各合成题：



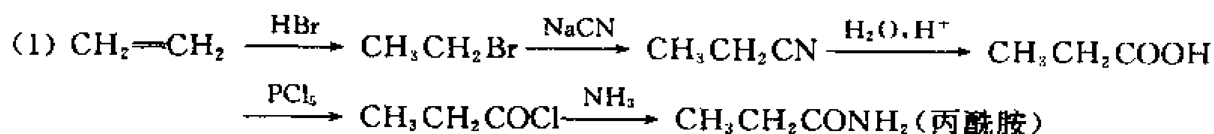


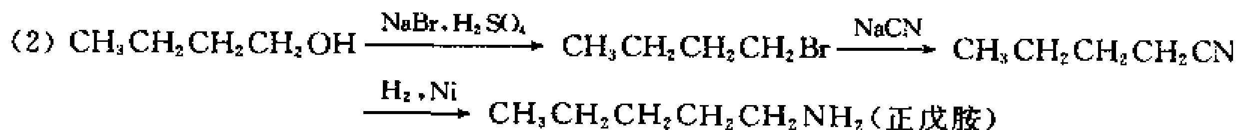


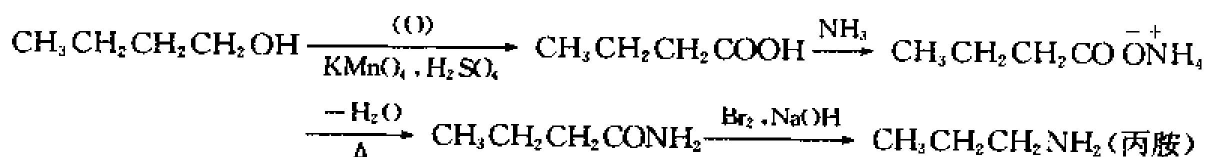


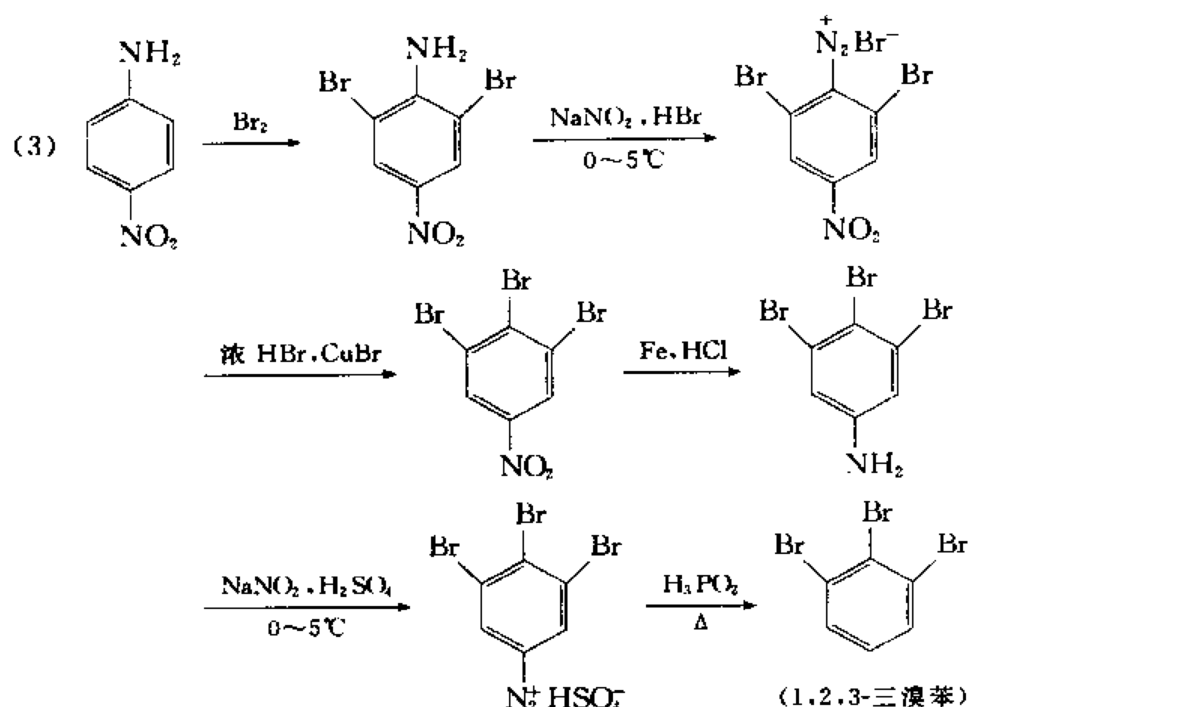


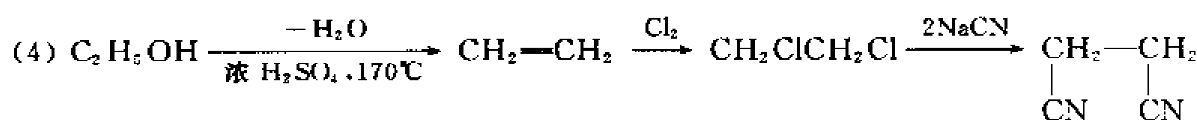
【答】



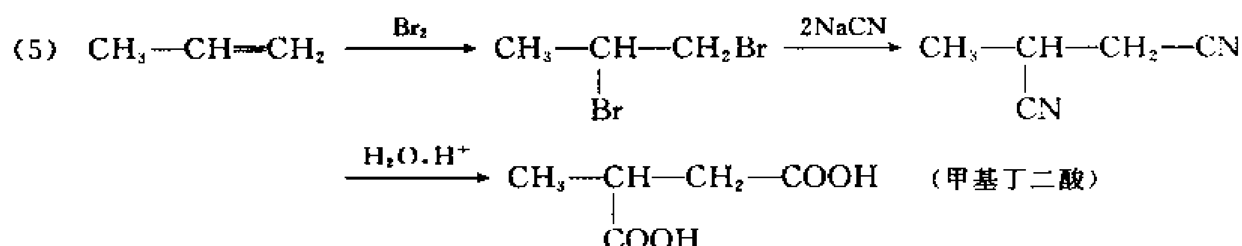




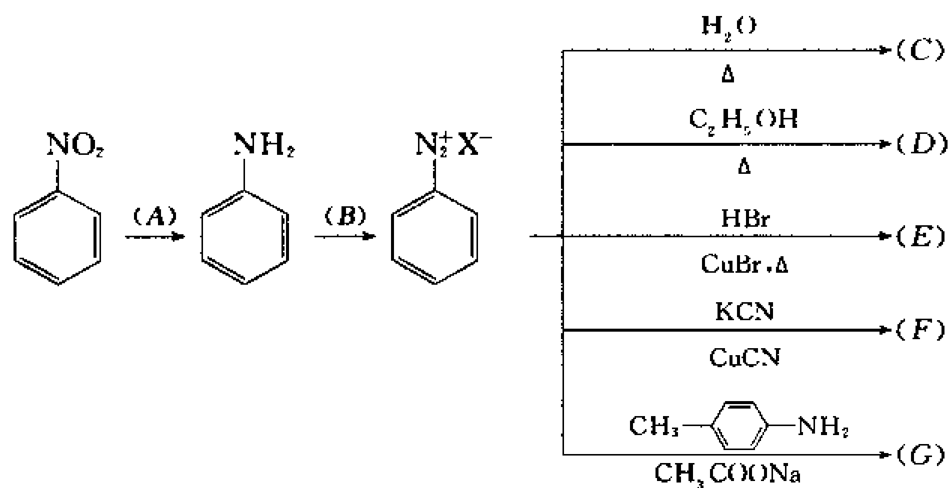




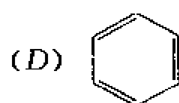
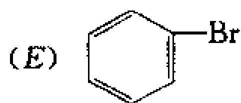


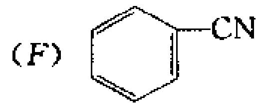


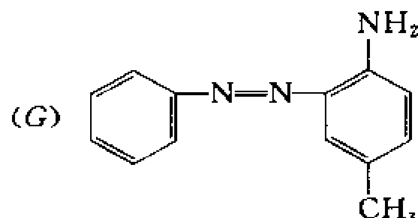
11.8 完成下列各反应式：



【答】 (*A*) Fe,HCl　　(*B*) $NaNO_2$, HX, 0～5℃　　(*C*)

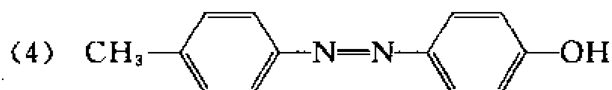
(D) 
(E) 

(F) 

(G) 

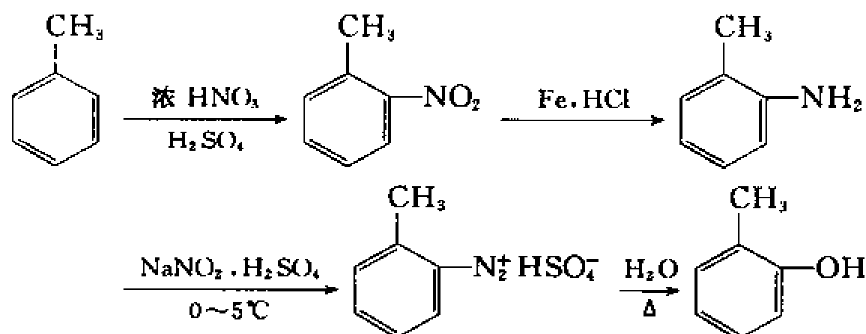
11.9 以苯或甲苯为原料合成下列各化合物：

(1) 邻甲苯酚　　(2) 5-硝基-1,3-二溴苯　　(3) 2-硝基-4-溴甲苯

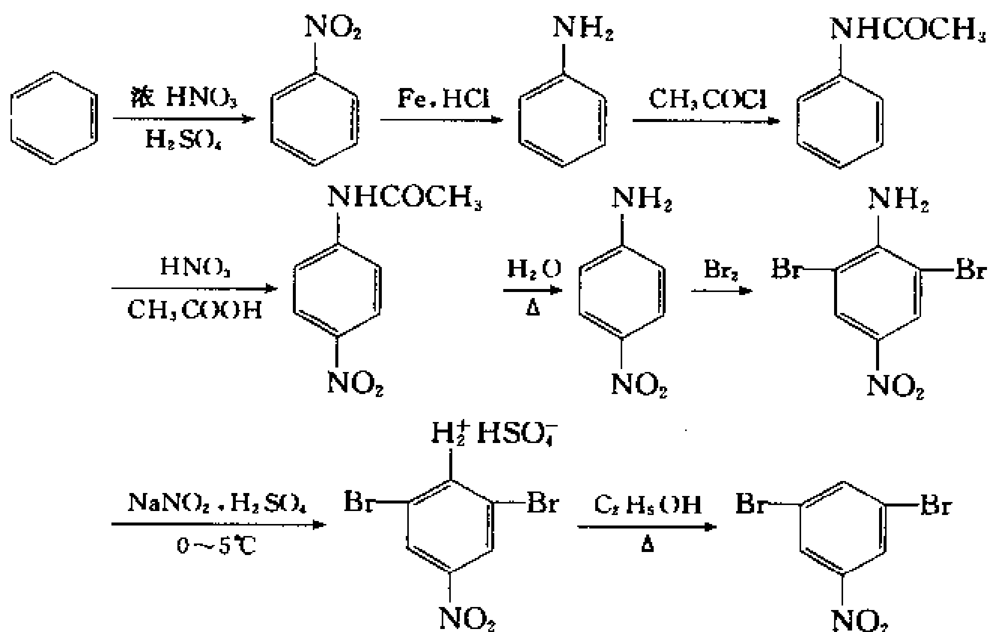
(4) 

【答】

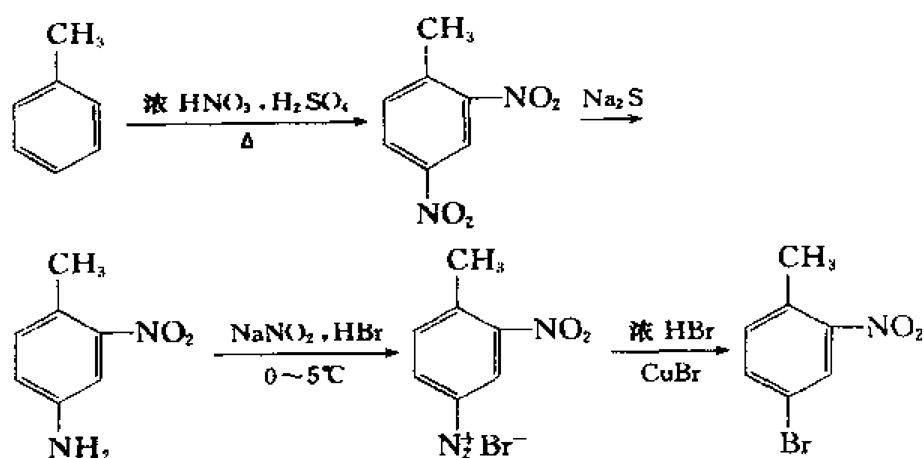
(1) 邻甲苯酚

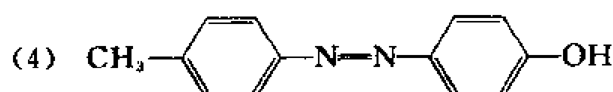


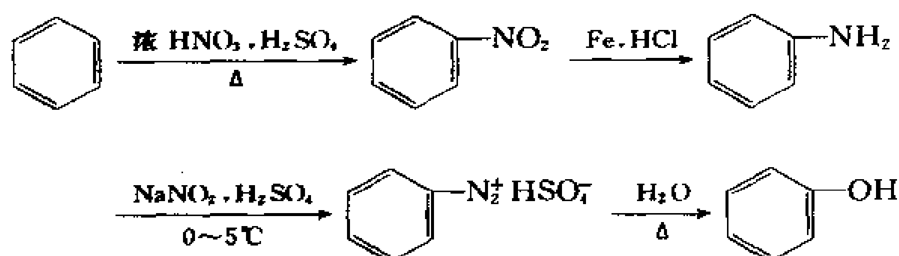
(2) 5-硝基-1,3-二溴苯

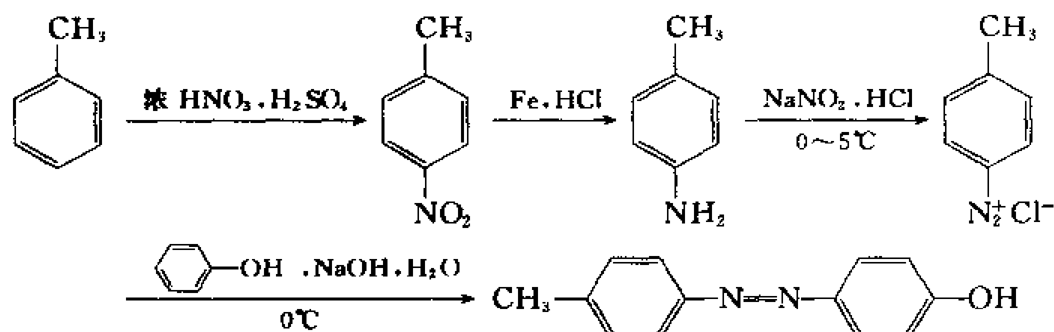


(3) 2-硝基-4-溴甲苯



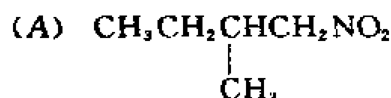


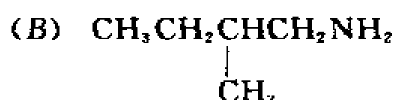


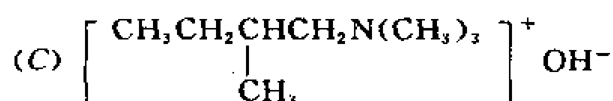


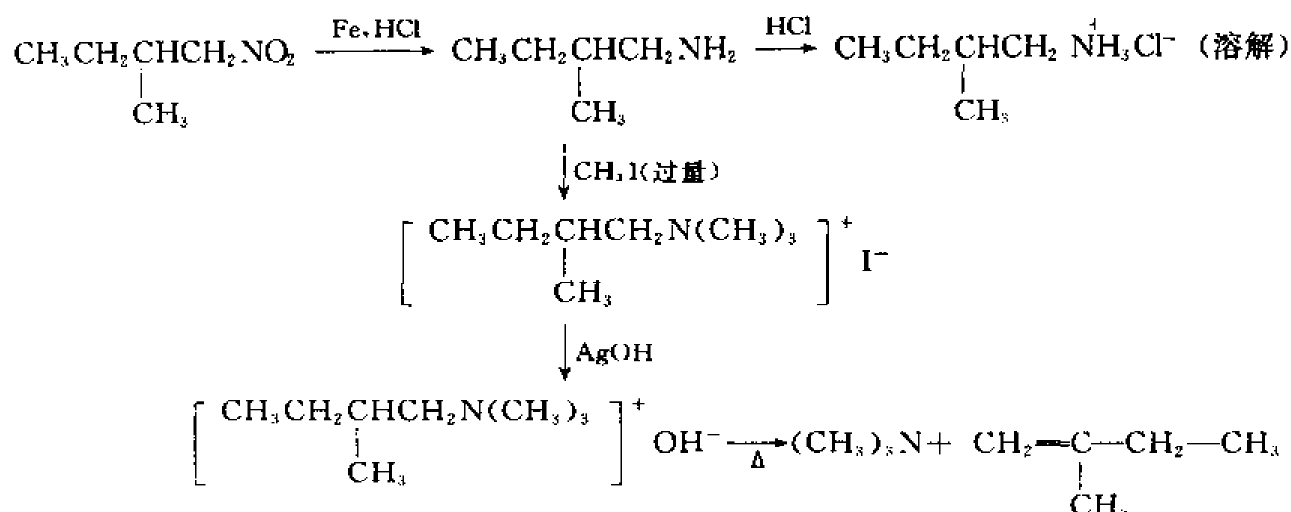
11.10　化合物(*A*)$C_5H_{11}NO_2$ 经还原后成为 $C_5H_{13}N$(*B*)，(*B*)能溶于酸中。将(*B*)再与过量的 CH_3I 作用，然后用 AgOH 处理得到 $C_8H_{21}NO$(*C*)，(*C*)加热分解得到三甲胺和 2-甲基-1-丁烯。试确定(*A*)、(*B*)、(*C*)的构造式，并写出各步反应式。

【答】









11.11　2种异构体(A)和(B)的分子式都是$C_7H_6N_2O_4$，用发烟硝酸分别对它们硝化得到同样的产物。把(A)和(B)分别氧化得到2种羧酸，这2种羧酸分别与碱石灰共热，得到同样的产物$C_6H_4N_2O_4$，后者用Na_2S还原得到间硝基苯胺。写出(A)和(B)的构造式及各步反应式。

【答】

(A) 2,6-二硝基甲苯（CH_3；O_2N、NO_2）　　(B) 2,4-二硝基甲苯（CH_3；NO_2、NO_2）

(A) $\xrightarrow{发烟HNO_3,H_2SO_4}$ 2,4,6-三硝基甲苯

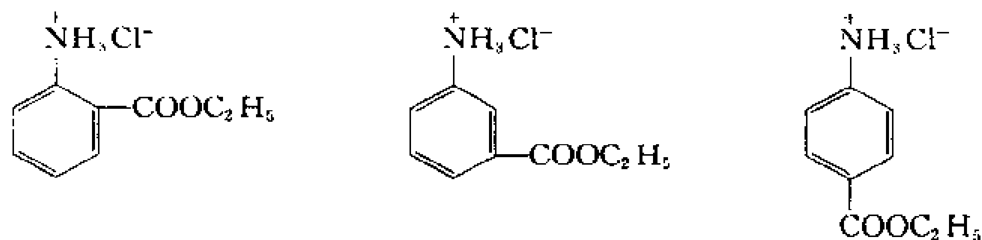
(A) $\xrightarrow[KMnO_4]{(O)}$ 2,6-二硝基苯甲酸（COOH；O_2N、NO_2） $\xrightarrow[\Delta]{NaOH(CaO)}$ 间二硝基苯 $\xrightarrow{Na_2S}$ 间硝基苯胺（NO_2、NH_2）

(B) $\xrightarrow{发烟HNO_3,H_2SO_4}$ 2,4,6-三硝基甲苯

(B) $\xrightarrow[KMnO_4]{(O)}$ 2,4-二硝基苯甲酸（COOH；NO_2、NO_2） $\xrightarrow[\Delta]{NaOH(CaO)}$ 间二硝基苯 $\xrightarrow{Na_2S}$ 间硝基苯胺（NO_2、NH_2）

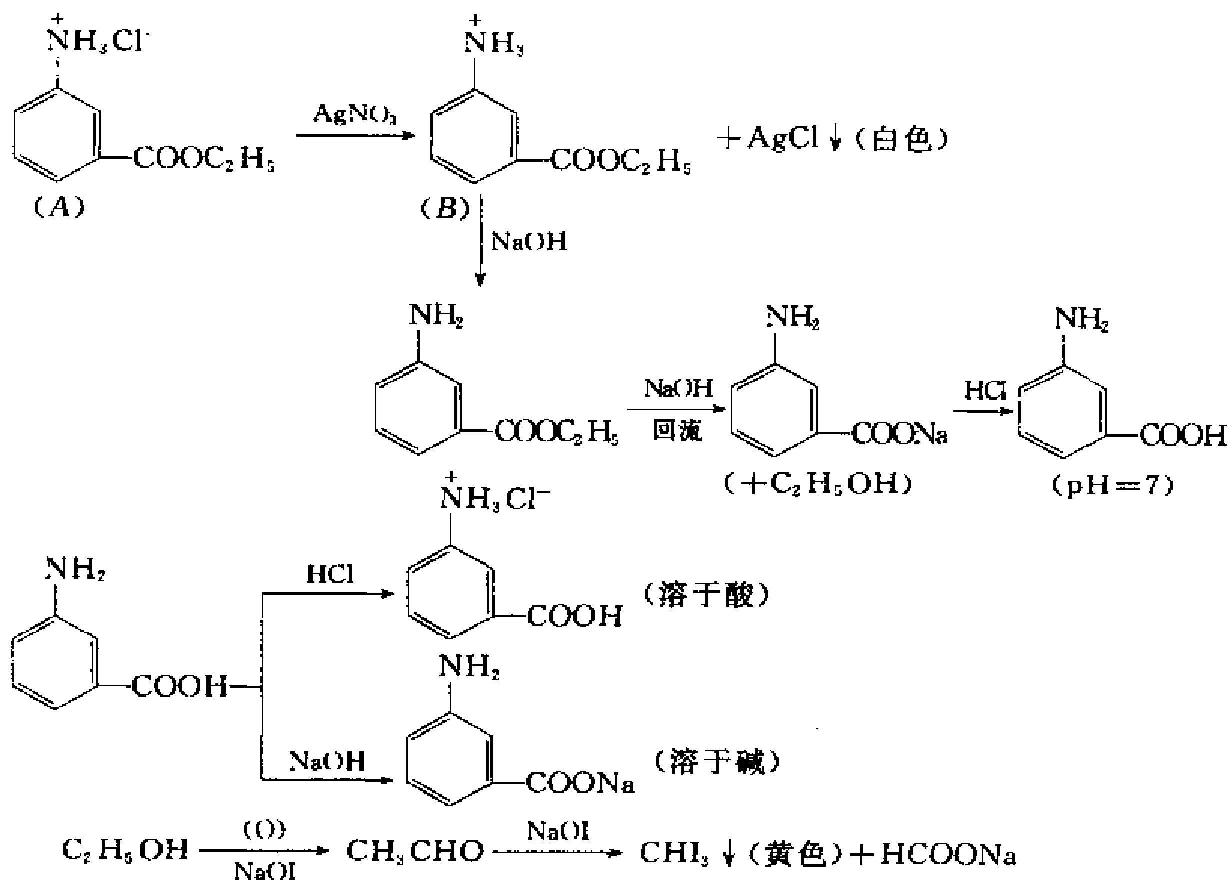
11.12 化合物(*A*)的分子式为$C_9H_{12}ClNO_2$，能溶解于水；与硝酸银反应生成氯化银白色沉淀和(*B*)。把(*B*)用碱碱化，便出现不溶物，但加热回流则不溶物溶解；然后进行蒸馏，馏出物用碘-氢氧化钠溶液处理便出现碘仿沉淀。将蒸馏后的残余物用酸中和到 pH 值等于 7 时得沉淀(*C*)；(*C*)既可溶于酸，又可溶于碱。试推出(*A*)的可能构造式，并写出各步反应式。

【答】 (*A*)的可能构造式为：



$\overset{+}{N}H_3Cl^-$

现以 （苯环，间位 $-COOC_2H_5$） 为例写反应式如下：



$$C_2H_5OH \xrightarrow[NaOI]{(O)} CH_3CHO \xrightarrow{NaOI} CHI_3\downarrow(黄色)+HCOONa$$

2.11 杂环化合物

2.11.1 基本内容和重点要求

(1) 杂环化合物的分类、命名、结构和芳香性；

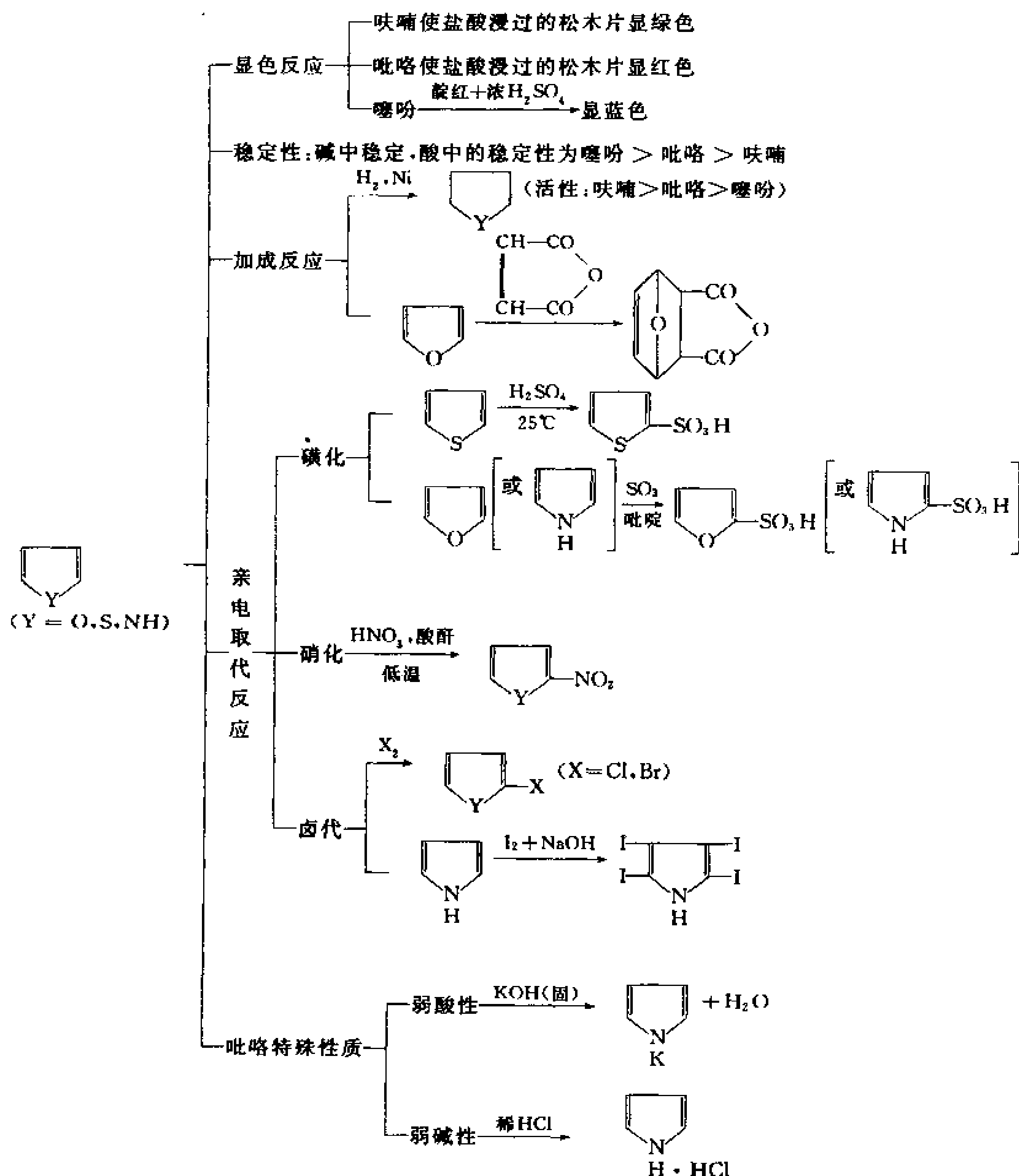
(2) 五元杂环化合物(呋喃、吡咯、噻吩、糠醛)和六元杂环化合物(吡啶、喹啉)的化学性质;

(3) 生物碱。

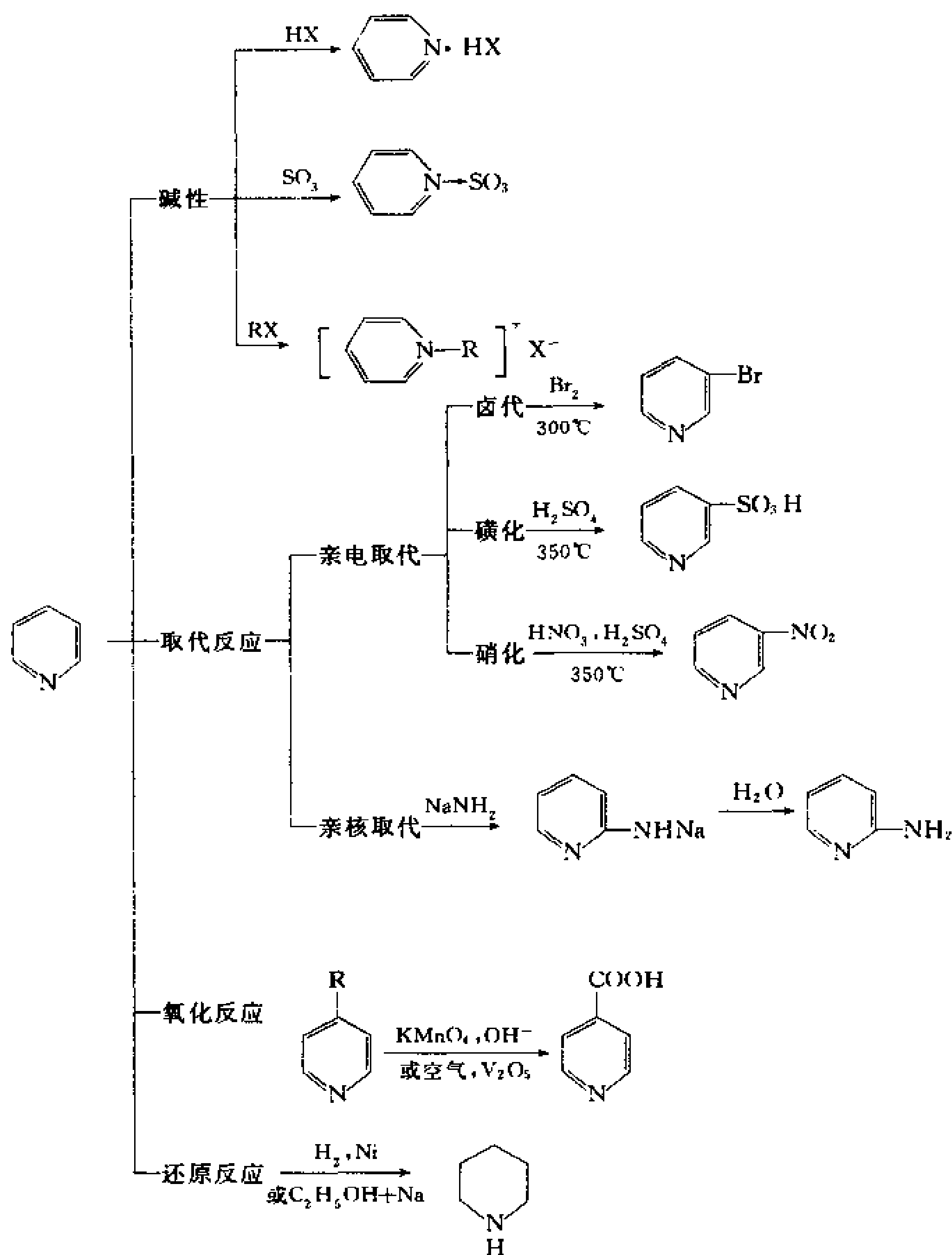
重点要求掌握杂环化合物的芳香性;五元、六元杂环化合物的化学性质,尤其注意亲电取代反应的活性及规律;酸碱性规律。

2.11.2 杂环化合物的化学性质图解

(1) 呋喃、吡咯、噻吩



(2) 吡啶



2.11.3 解题示例

【例 2.11.1】 呋喃、吡咯和噻吩比苯更容易进行亲电取代反应，这是什么原因呢？

【答】 呋喃、吡咯和噻吩中环上杂原子的 p 轨道有 1 对电子参与共轭，组成 1 个 5 中心 6 电子的环状闭合共轭体系，相对于苯的 6 电子中心大 π 键而言，整个环上的 π 电子云密度比苯大，因而更容易发生亲电取代反应。

【例 2.11.2】 解释五元杂环化合物芳香性的顺序是噻吩＞吡咯＞呋喃。

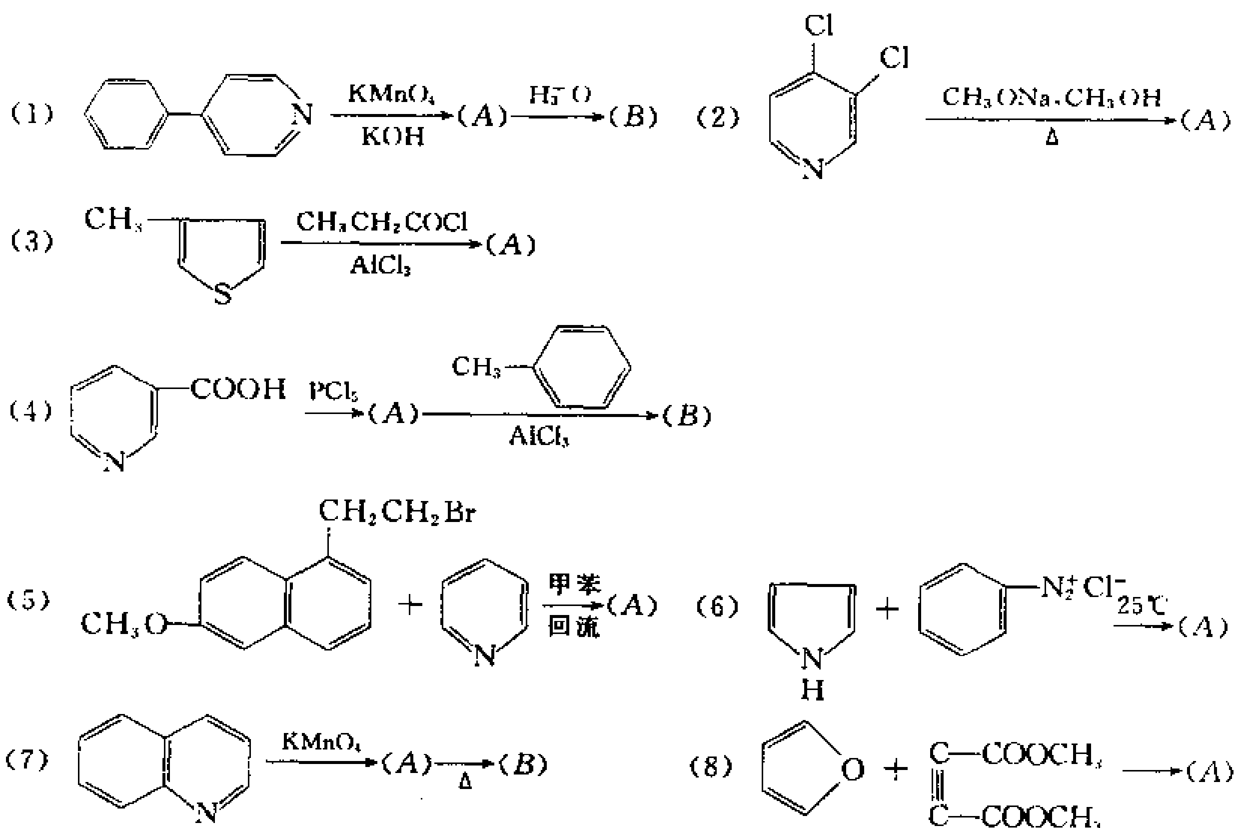
【答】 这些杂环化合物中的杂原子都处于 sp^2 杂化状态，剩下的 p 轨道都参加了闭合共

轭体系。而杂原子的电负性是 O(3.5)>N(3.0)>S(2.5)，对环的供电子的能力则恰好相反，即杂原子的未共用电子对参与共轭体系的离域程度是 S>N>O。因此芳香性的顺序是噻吩>吡咯>呋喃。

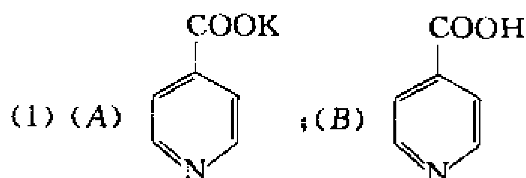
【例 2.11.3】 用简便的化学方法除去6-甲基喹啉中含有的少量对甲苯胺和对硝基甲苯。

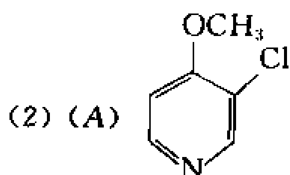
【答】 首先加入稀盐酸，对甲苯胺和6-甲基喹啉溶于水，静置、分离除去对硝基甲苯；水层加入碱使对甲苯胺和6-甲基喹啉游离出来。然后加入对甲苯磺酰氯，对甲苯胺便生成固体沉淀，过滤除去，再对滤液进行蒸馏得到纯化的产品。

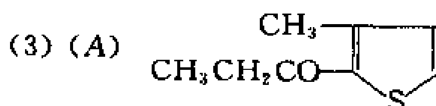
【例 2.11.4】 完成下列各反应式：

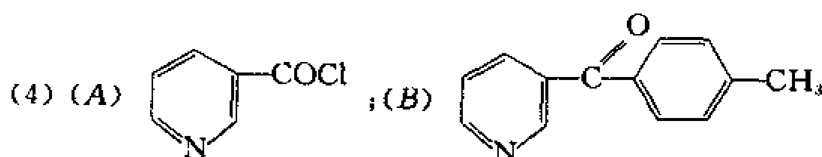


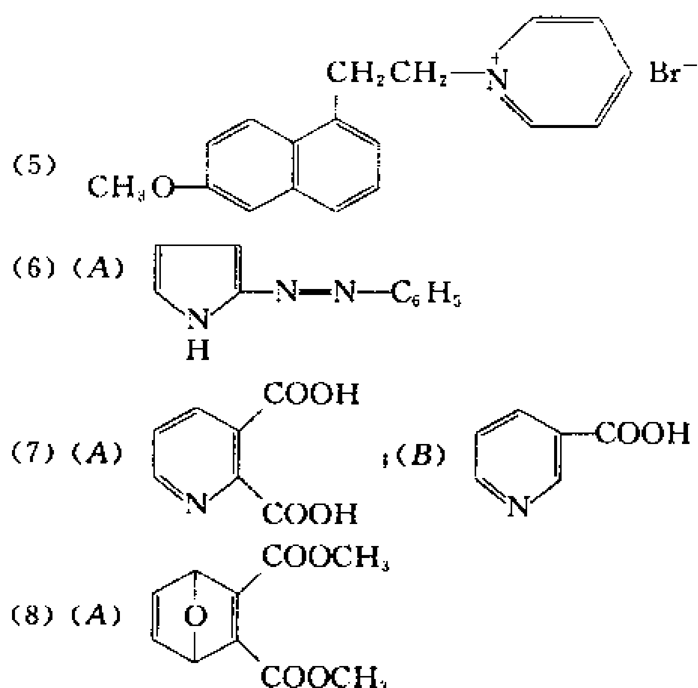
【答】











2.11.4 习题及参考答案

12. 杂环化合物

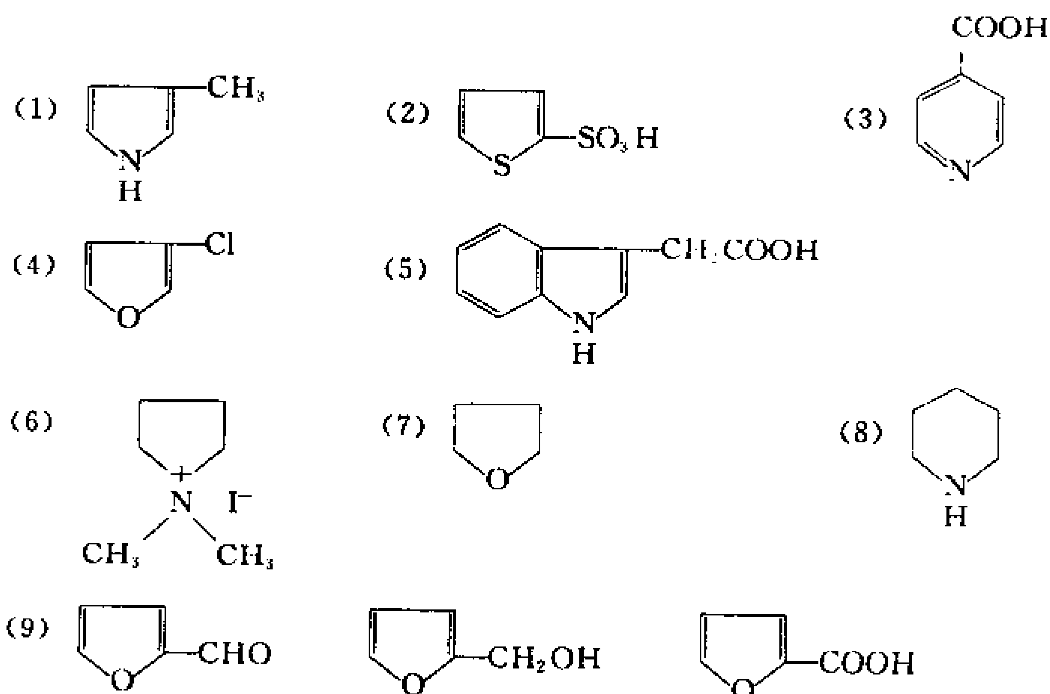
12.1 写出下列化合物的构造式：

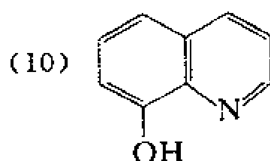
(1) 3-甲基吡咯 (2) α-噻吩磺酸 (3) γ-吡啶甲酸 (4) β-氯代呋喃

(5) β-吲哚乙酸 (6) 碘化 N,N-二甲基四氢吡咯

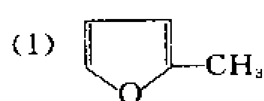
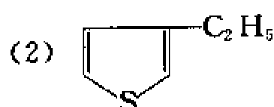
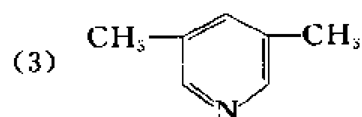
(7) 四氢呋喃 (8) 六氢吡啶 (9) 糠醛、糠醇、糠酸 (10) 8-羟基喹啉

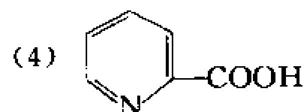
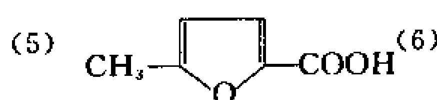
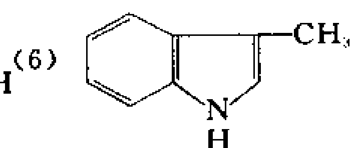
【答】

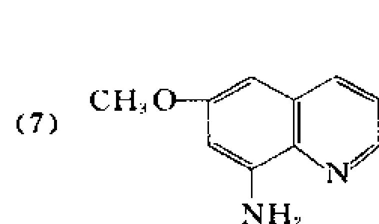
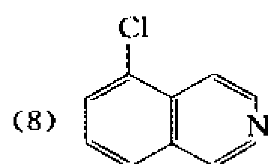
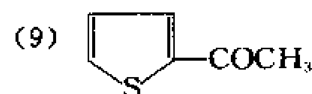


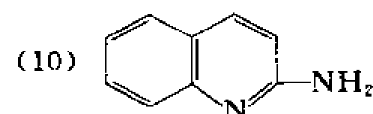
(10) 

12.2 命名下列化合物：

(1)  (2)  (3) 

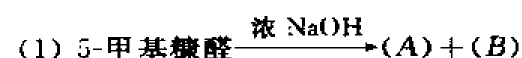
(4)  (5)  (6) 

(7)  (8)  (9) 

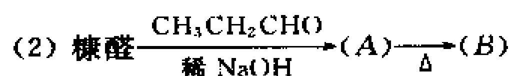
(10) 

【答】 (1) 2-甲基呋喃 (2) 3-乙基噻吩 (3) 3,5-二甲基吡啶
(4) 2-吡啶甲酸 (5) 5-甲基-2-呋喃甲酸 (6) 3-甲基吲哚
(7) 6-甲氧基-8-氨基喹啉 (8) 5-氯异喹啉 (9) 2-噻吩乙酮
(10) 2-氨基喹啉

12.3 写出下列各反应的产物：



(1) 5-甲基糠醛 $\xrightarrow{\text{浓 NaOH}}$ (*A*)＋(*B*)



(2) 糠醛 $\xrightarrow[\text{稀 NaOH}]{CH_3CH_2CHO}$ (*A*) $\xrightarrow{\Delta}$ (*B*)



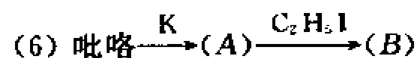
(3) 噻吩＋丙酰氯 $\xrightarrow{\text{无水 } ZnCl_2}$ (*A*)



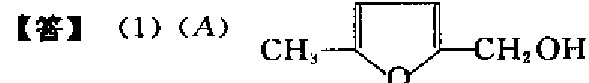
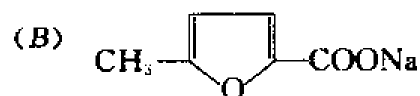
(4) 吡啶＋2-碘丙烷 ⟶ (*A*)

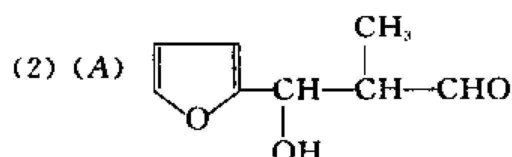
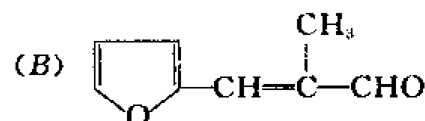


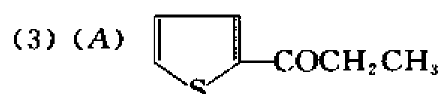
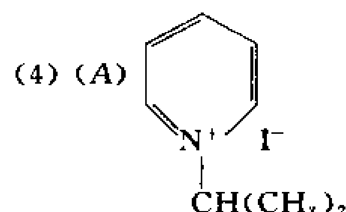
(5) 8-羟基喹啉＋Br_2 ⟶ (*A*)



(6) 吡咯 $\xrightarrow{K}$ (*A*) $\xrightarrow{C_2H_5I}$ (*B*)

【答】 (1) (*A*)  (*B*) 

(2) (*A*)  (*B*) 

(3) (*A*)  (4) (*A*) 

(5) (*A*) 5-溴-8-羟基喹啉（结构式：Br, OH, N）　　(6) (*A*) 吡咯钾（N—K）　(*B*) N-乙基吡咯（N—C_2H_5）

12.4 从指定原料出发合成下列化合物：

(1) 糠醛——→尼龙-66　　(2) 吡啶——→2-羟基吡啶　　(3) 呋喃——→5-硝基糠酸

(4) β-甲基吡啶——→ 3-氨基吡啶（$-NH_2$） 和 3-苯甲酰基吡啶

(5) 呋喃 ——→ 1-(2-呋喃基)环己醇（OH）

【答】 (1) 糠醛——→尼龙-66

$$\text{糠醛(-CHO)} + H_2O \xrightarrow[400\sim415℃]{ZnO\text{-}Cr_2O_3\text{-}MnO_2} \text{呋喃} \xrightarrow{H_2,Ni} \text{四氢呋喃} \xrightarrow[0.4MPa,140℃]{浓\ HCl}$$

$$\begin{matrix} CH_2CH_2Cl \\ | \\ CH_2CH_2Cl \end{matrix} \xrightarrow{2NaCN} \begin{matrix} CH_2CH_2CN \\ | \\ CH_2CH_2CN \end{matrix} \begin{matrix} \xrightarrow{H_3^+O,H_2O} HOOC-(CH_2)_4-COOH\ \text{（己二酸）} \\ \xrightarrow{H_2,Ni} H_2N-(CH_2)_6-NH_2\ \text{（己二胺）} \end{matrix}$$

$$nH_2N-(CH_2)_6-NH_2 + nHOOC\text{⟮}CH_2\text{⟯}_4COOH \xrightarrow[催化剂]{缩聚}$$

$$H\text{⟮}NH(CH_2)_6-NHCO(CH_2)_4CO\text{⟯}_nOH + (2n-1)H_2O$$

(2) 吡啶——→2-羟基吡啶

$$\text{吡啶} \xrightarrow[回流]{NaNH_2,N,N\text{-二甲基苯胺}} \text{2-NHNa-吡啶} \xrightarrow{H_2O} \text{2-}NH_2\text{-吡啶}$$

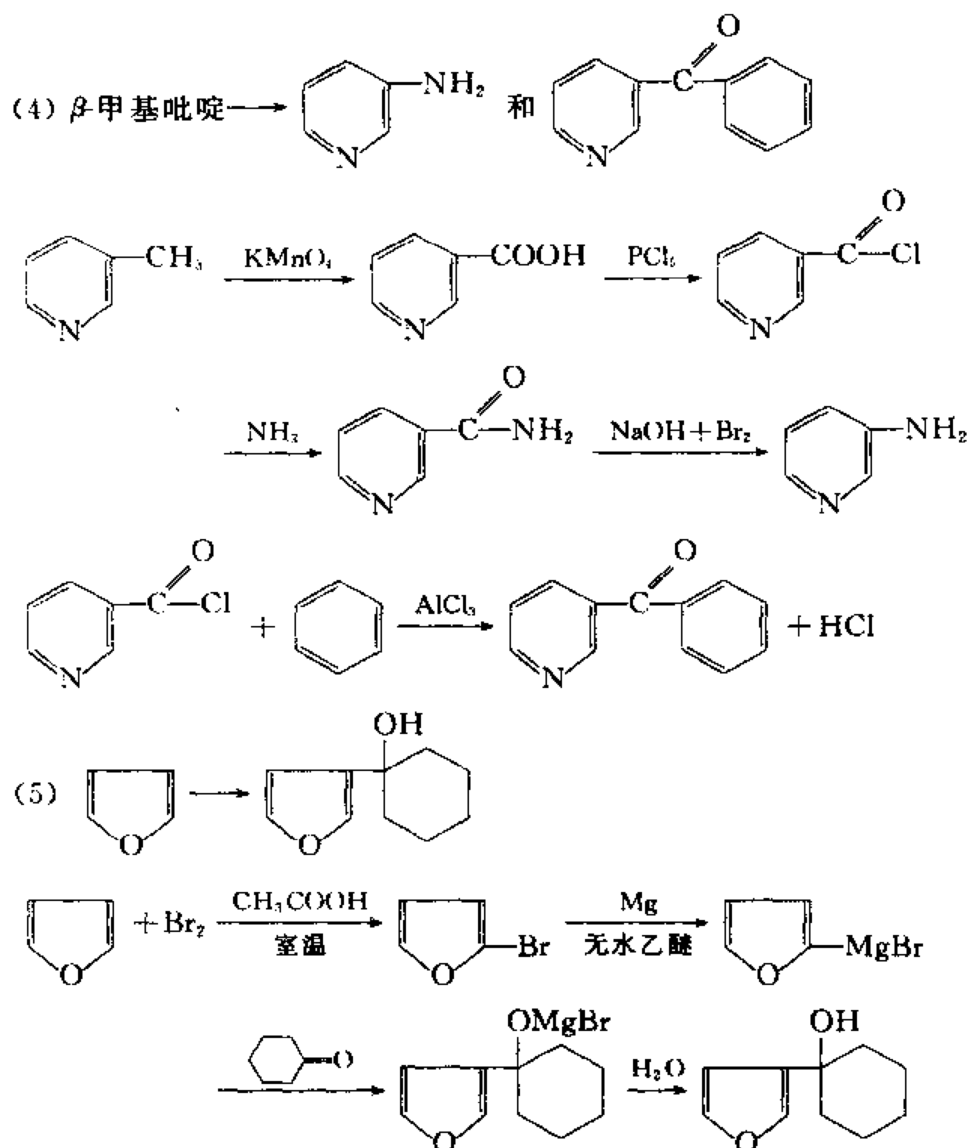
$$\xrightarrow[0\sim5℃]{NaNO_2,H_2SO_4} \text{2-}N_2^+HSO_4^-\text{-吡啶} \xrightarrow{H_2O} \text{2-OH-吡啶}$$

(3) 呋喃——→5-硝基糠酸

$$\text{呋喃} + NHO_3 \xrightarrow[-5\sim-30℃]{(CH_3CO)_2O} \text{2-}NO_2\text{-呋喃} \xrightarrow{Br_2} Br\text{-呋喃-}NO_2$$

$$\xrightarrow[无水乙醚]{Mg} O_2N\text{-呋喃-MgBr} \xrightarrow{CO_2} O_2N\text{-呋喃-COOMgBr}$$

$$\xrightarrow{H_2O} O_2N\text{-呋喃-COOH}$$



12.5 用化学方法区别下列各组化合物：

(1) 苯和噻吩　　(2) 苯、噻吩、苯酚　　(3) 吡咯和四氢吡咯

(4) 苯甲醛和糠醛　　(5) 吡啶和 α-甲基吡啶

【答】 (1) 在两者中分别加入浓硫酸，在室温下溶于浓硫酸者为噻吩，不溶者为苯。

(2) 首先在三者中分别加入稀 NaOH 溶液，溶解者为苯酚；然后把不溶解的两者分别加入浓硫酸试验，溶于浓硫酸者为噻吩，无此现象者为苯。

(3) 用浓盐酸浸过的松木片试验两者蒸气，能使松木片变成红色者为吡咯，无此现象者为四氢吡咯。

(4) 把两者分别加入苯胺和醋酸，显红色者为糠醛，无此现象者为苯甲醛。

(5) 在两者中分别加入高锰酸钾碱性溶液，使高锰酸钾溶液褪色者为 α-甲基吡啶，无此现象者为吡啶。

12.6 把下列化合物按其碱性由强到弱排列成序：

甲胺、苯胺、吡咯、吡啶、喹啉、氨、乙腈。

【答】 碱性由强到弱的顺序为：

甲胺＞氨＞吡啶＞喹啉＞苯胺＞吡咯＞乙腈

12.7 用化学方法除去下列化合物中的少量杂质：

(1) 苯中混有少量噻吩　　(2) 吡啶中混有少量六氢吡啶

(3) 甲苯中混有少量吡啶　　(4) β-吡啶乙酸乙酯中混有少量β-吡啶乙酸

【答】 (1) 加入浓硫酸后进行振摇，噻吩在室温下溶于浓硫酸，苯浮在上层，除去下层酸液即可。

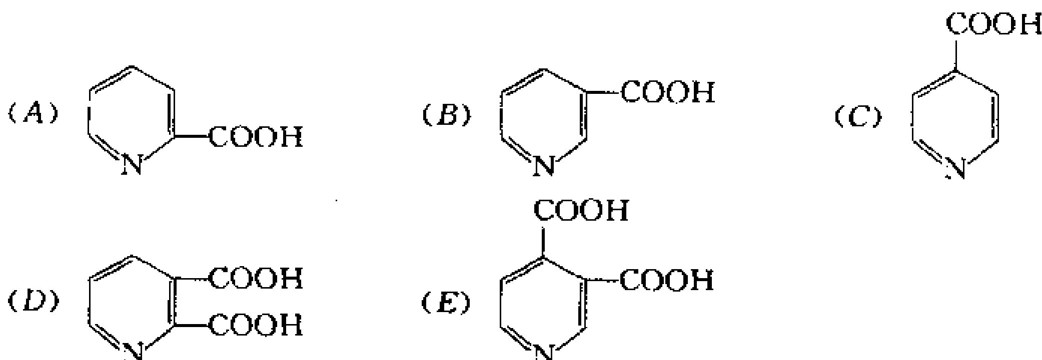
(2) 加入对甲苯磺酰氯、六氢吡啶与之作用生成固体沉淀，吡啶不作用，加热蒸出即可。

(3) 加入稀盐酸溶液，吡啶溶于酸液，甲苯浮于上层，分离出甲苯即可。

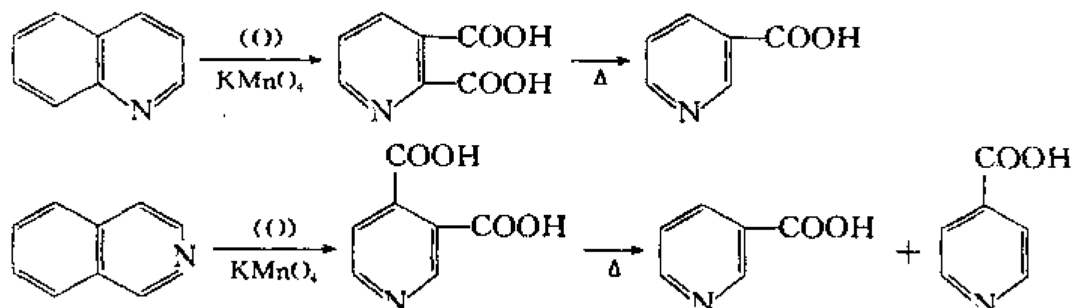
(4) 加入稀氢氧化钠溶液洗涤，β-吡啶乙酸溶于碱液而被除去。

12.8 吡啶甲酸三个异构体的熔点分别为(*A*)137℃，(*B*) 234～237℃，(*C*) 317℃。喹啉氧化时得到二元酸(*D*)$C_7H_5O_4N$，(*D*) 加热时生成(*B*)。异喹啉氧化时得到二元酸(*E*)$C_7H_5O_4N$，(*E*)加热时生成(*B*)和(*C*)。据此推测(*A*)、(*B*)、(*C*)、(*D*)、(*E*)的构造式，并写出有关的反应式。

【答】 各化合物的构造式为：



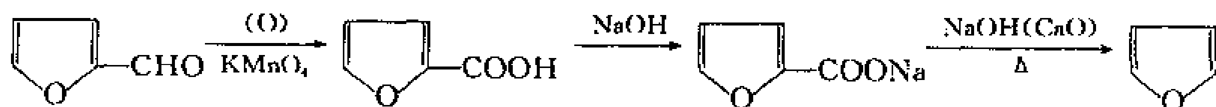
有关的反应式如下：



12.9 某杂环化合物$C_5H_4O_2$经氧化生成分子式为$C_5H_4O_3$的羧酸，这个羧酸的钠盐与碱石灰作用则转变为C_4H_4O。后者不和金属钠作用，也没有醛和酮的反应。试推测原来化合物$C_5H_4O_2$的构造式，并写出有关的反应式。

【答】 原来化合物的构造式为 CHO（呋喃环，O）

有关的反应式如下：



2.12 碳水化合物

2.12.1 基本内容和重点要求

(1) 单糖的结构。单糖的开链式及其费歇尔投影式，哈沃斯式及其构象表达式。

(2) 单糖的化学性质。氧化、还原反应；成苷、成脎反应；醚化、酰化反应；互变异构及变旋光现象。

(3) 重要的单糖、二糖和多糖的结构特征。

重点要求掌握单糖(葡萄糖、果糖)的开链式、氧环式的费歇尔投影式、哈沃斯式和构象式；单糖的变旋光现象；单糖和二糖的化学性质。

2.12.2 碳水化合物的化学性质图解

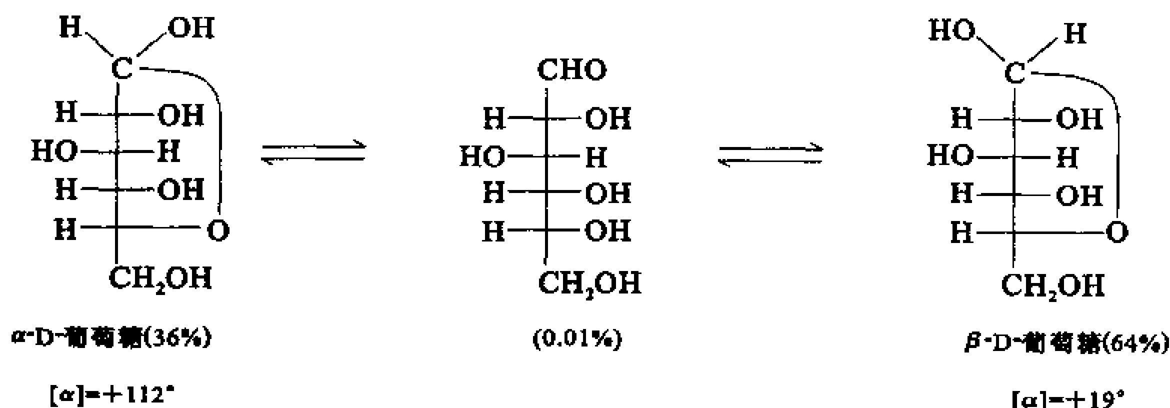
(参见下页图解)

2.12.3 解题示例

【例 2.12.1】 什么叫葡萄糖的变旋光现象？试解释之。

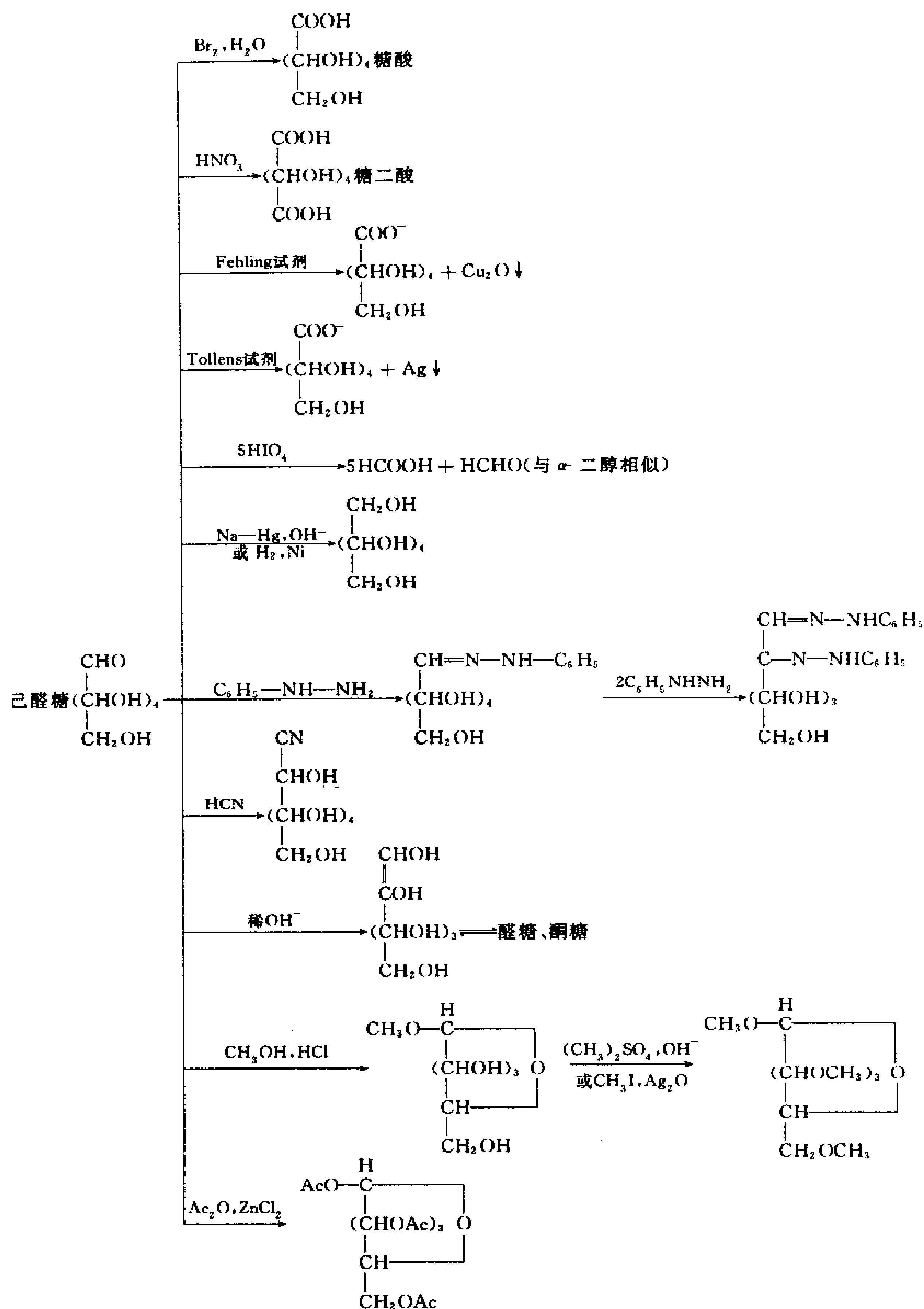
【答】 葡萄糖新配制的溶液随时间的变化，其比旋光度逐渐增加或减小，最后达到恒定值的现象叫葡萄糖的变旋光现象。

葡萄糖有开链式和氧环式 2 种结构，后者又有 α-和 β-2 种异构体，其中 α-异构体$[\alpha]=+112°$，β-异构体$[\alpha]=+19°$。在水溶液中，α-和 β-异构体通过开链式而达到动态平衡，此时$[\alpha]=+52.5°$不再变化。



【例 2.12.2】 什么叫苷原子、苷羟基？什么称为苷？为什么苷无还原性，也不能与过量苯肼生成脎？

【答】 一种糖以开链式存在时有游离羰基，当转变成氧环式(半缩醛或半缩酮)后，则该羰基的碳原子转变成手性碳原子，同时产生 α-和 β-2 种异构体，这个手性碳原子叫苷原子，它所连接的羟基称为苷羟基。苷羟基上的氢原子被其他基团取代后的产物叫苷或配糖体。糖苷分子中没有苷羟基，因此这种氧环式结构不能与开链式结构互变，所以糖苷没有变旋光现象，也不具有羰基的特性，故无还原性，也不能与过量苯肼生成脎。



己醛糖(CHOH)₄
CHO
CH₂OH
Br₂, H₂O
COOH
(CHOH)₄ 糖酸
CH₂OH
HNO₃
COOH
(CHOH)₄ 糖二酸
COOH
Fehling试剂
COO⁻
(CHOH)₄ + Cu₂O↓
CH₂OH
Tollens试剂
COO⁻
(CHOH)₄ + Ag↓
CH₂OH
5HIO₄
5HCOOH + HCHO(与 α- 二醇相似)
Na—Hg, OH⁻
或 H₂, Ni
CH₂OH
(CHOH)₄
CH₂OH
C₆H₅—NH—NH₂
CH═N—NH—C₆H₅
(CHOH)₄
CH₂OH
2C₆H₅NHNH₂
CH═N—NHC₆H₅
C═N—NHC₆H₅
(CHOH)₃
CH₂OH
HCN
CN
CHOH
(CHOH)₄
CH₂OH
稀OH⁻
CHOH
COH
(CHOH)₃ ═ 醛糖、酮糖
CH₂OH
CH₃OH, HCl
H
CH₃O—C
(CHOH)₃ O
CH
CH₂OH
(CH₃)₂SO₄, OH⁻
或CH₃I, Ag₂O
H
CH₃O—C
(CHOCH₃)₃ O
CH
CH₂OCH₃
Ac₂O, ZnCl₂
H
AcO—C
(CHOAc)₃ O
CH
CH₂OAc

【例 2.12.3】 醛糖能与 Fehling 试剂反应，并能生成脎，但不与 Schiff 试剂和 $NaHSO_3$ 反应。为什么？

【答】 虽然 Fehling 试剂，苯肼、Schiff 试剂和 $NaHSO_3$ 都能与醛起反应，但醛与 Schiff 试剂和 $NaHSO_3$ 的反应是可逆反应，在醛糖的反应中也是如此。由于这种可逆性，在醛糖与 schiff试剂和 $NaHSO_3$ 的反应中，有使平衡有利于不起反应的半缩醛，所以反应不能进行。而醛糖与Fehling试剂和苯肼的反应则是不可逆的，含有醛基的开链式醛糖发生反应后，平衡移动立即使浓度很低的开链式醛糖又得到恢复，直至所有醛都起反应为止。

【例 2.12.4】 丁醛糖的立体异构体和过量苯肼作用生成什么产物？写出其费歇尔投影式。

【答】 丁醛糖有 4 个立体异构体：

```
    CHO       |     CHO         |      CHO       |     CHO
H ─┼─ OH      |  HO ─┼─ H       |  HO ─┼─ H      |  H ─┼─ OH
H ─┼─ OH      |  HO ─┼─ H       |   H ─┼─ OH     | HO ─┼─ H
   CH2OH      |     CH2OH       |      CH2OH     |     CH2OH
```

生成 2 种脎：

```
   CHO      ⎧    CHO    ⎫                          CH═N─NHC6H5
H ─┼─ OH    ⎪ HO ─┼─ H  ⎪   3C6H5NH─NH2            |
H ─┼─ OH    ⎨  H ─┼─ OH ⎬  ─────────────→          C═N─NHC6H5        +C6H5NH2+NH3+H2O
   CH2OH    ⎩    CH2OH  ⎭                       H ─┼─ OH
                                                    CH2OH

   CHO      ⎧    CHO    ⎫                          CH═N─NHC6H5
HO ─┼─ H    ⎪  H ─┼─ OH ⎪   3C6H5NH─NH2            |
HO ─┼─ H    ⎨ HO ─┼─ H  ⎬  ─────────────→          C═N─NH─C6H5+C6H5NH2+NH3+H2O
   CH2OH    ⎩    CH2OH  ⎭                       HO ─┼─ H
                                                    CH2OH
```

【例 2.12.5】 何谓还原糖、非还原糖？指出下列各糖中，哪些是还原糖，哪些是非还原糖？

(1) 葡萄糖 (2) 果糖 (3) 麦芽糖 (4) 蔗糖 (5) 纤维二糖

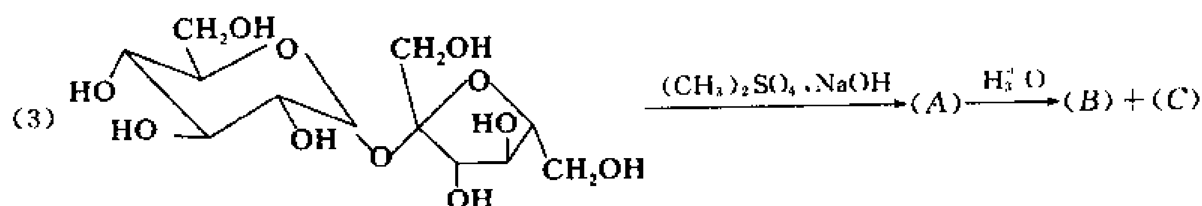
【答】 在碳水化合物中，常把能与 Tollens、Fehling 试剂反应的糖称为还原糖；反之，不能与这些试剂反应的糖叫做非还原糖。

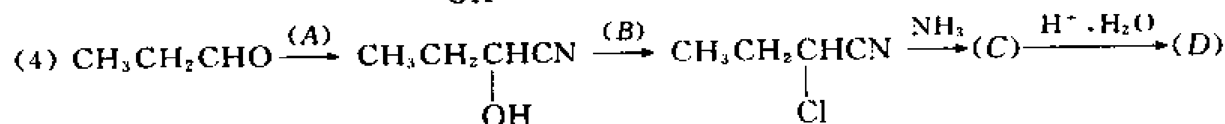
(1)、(2)、(3)、(5)是还原糖，而(4)是非还原糖。

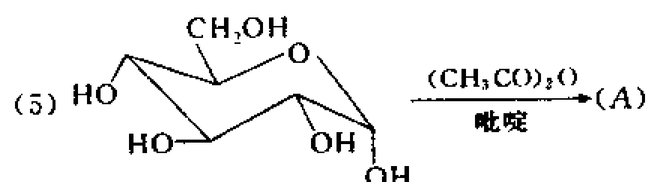
【例 2.12.6】 完成下列各反应式：

(1) [吡喃葡萄糖椅式结构：CH_2OH，O，HO，HO，OH，OH] $\xrightarrow{3C_6H_5—NH—NH_2}$ $(A)+(B)+(C)+H_2O$

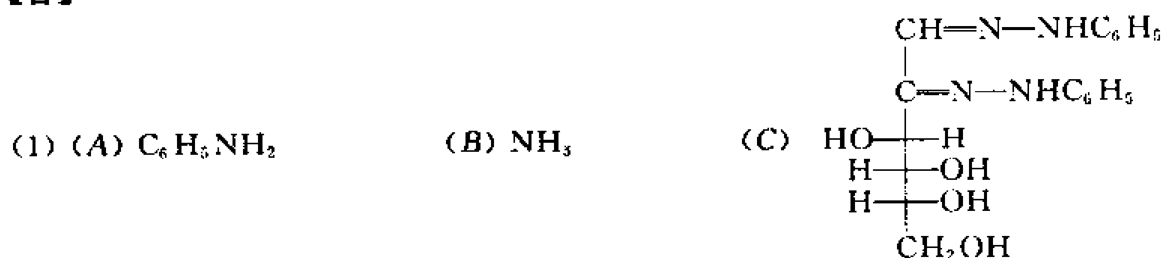
(2) [甲基吡喃葡萄糖苷椅式结构：CH_2OH，O，HO，HO，OH，OCH_3] $\xrightarrow{(CH_3)_2SO_4,NaOH}$ (A) $\xrightarrow{H_3^+O}$ (B)

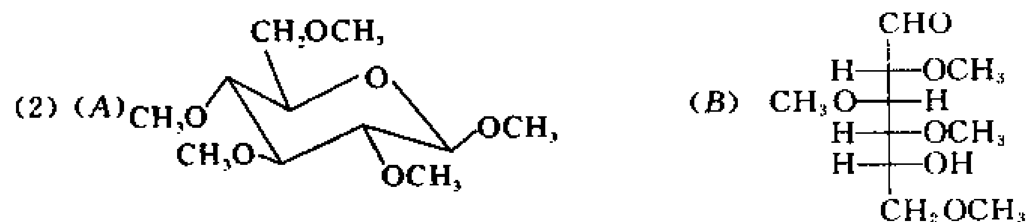


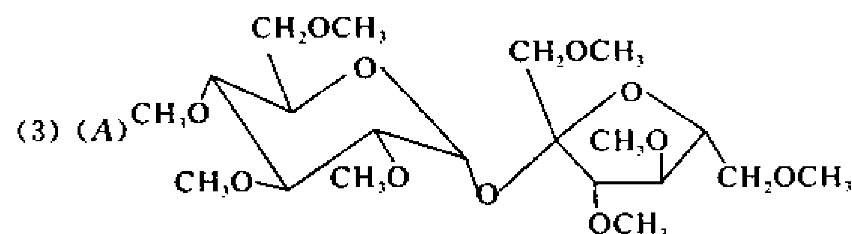


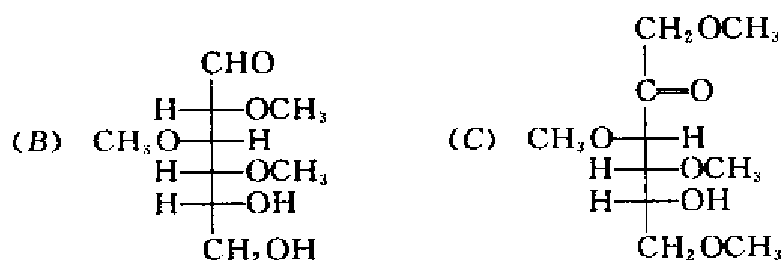


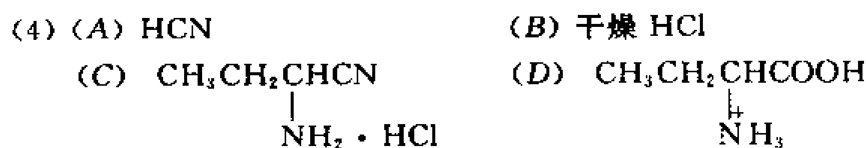
【答】

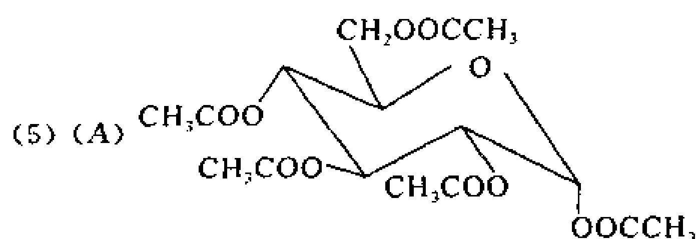

(1) (A) C6H5NH2
(B) NH3
(C)







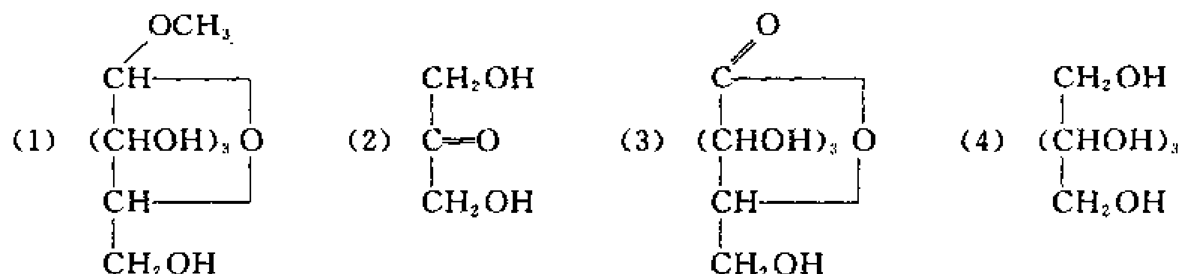

(4) (A) HCN
(B) 干燥 HCl
(C) CH3CH2CHCN
NH2 · HCl
(D) CH3CH2CHCOOH



2.12.4 习题及参考答案

13. 碳水化合物

13.1 指出下列化合物中，哪个能还原斐林溶液，哪个不能，为什么？



【答】 (2)能还原斐林溶液，因为在碱的作用下酮糖能够转变成醛糖；(1)、(3)、(4)不能还原斐林溶液，因为(1)是糖苷，(3)是内酯，(4)是多元醇。

13.2 果糖是酮糖，为什么也可以像醛糖一样和 Fehling 试剂、Tollens 试剂反应？

【答】 因为果糖在碱性溶液中可部分转变成甘露糖和葡萄糖，反应结果产生醛基，即由于在碱的作用下酮糖转变为醛糖的结果。因此，像葡萄糖一样，酮糖也可以还原 Fehling 试剂、Tollens试剂。

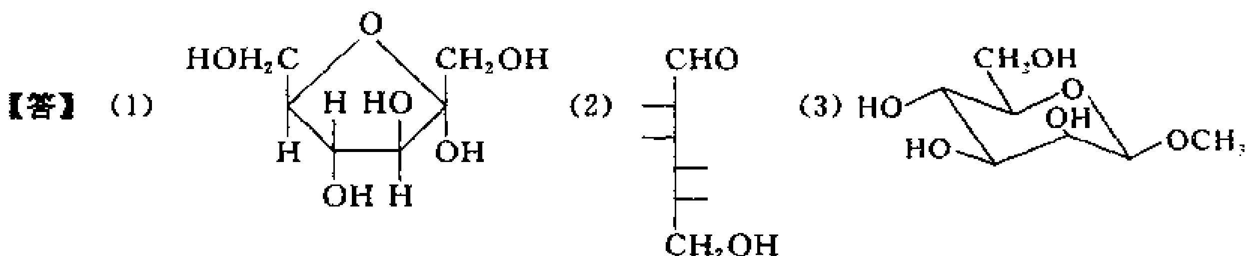
13.3 写出下列糖的构型式：

(1) α-呋喃果糖(哈沃斯式)

(2) D-(+)-葡萄糖的 C_2 差向异构体

(3)β-D-甲基吡喃甘露糖苷(稳定构象式)

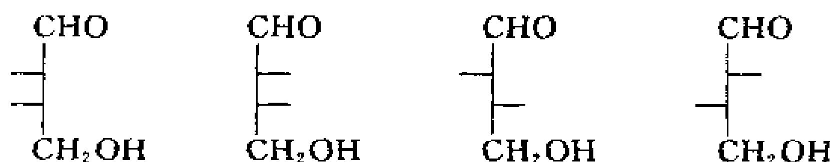
【答】



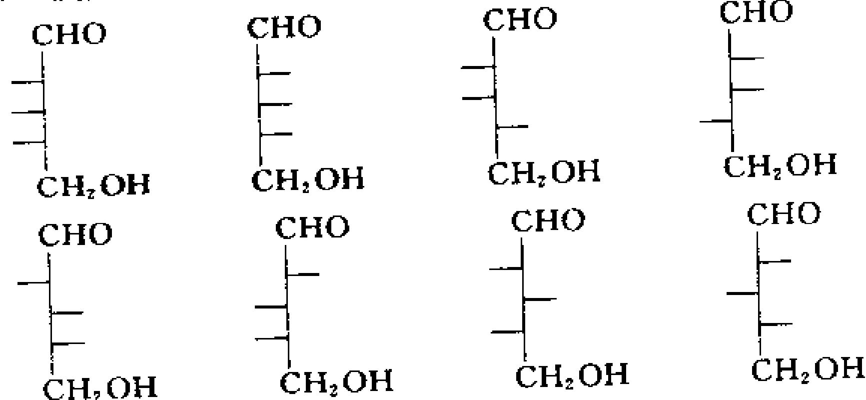
13.4 写出下列各化合物的旋光异构体的投影式(开链式)：

(1) 丁醛糖　　(2) 戊醛糖　　(3) 丁酮糖

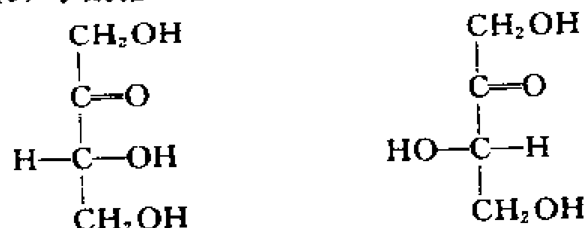
【答】 (1) 丁醛糖　　旋光异构体的数目 $n=2^2=4$ 个



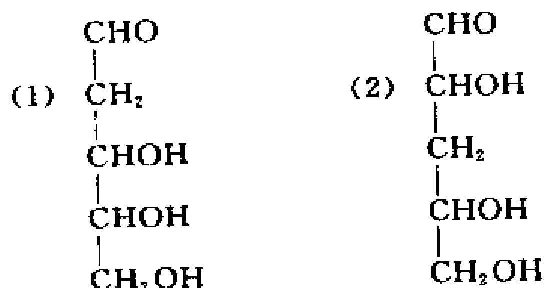
(2) 戊醛糖　　旋光异构体的数目 $n=2^3=8$ 个



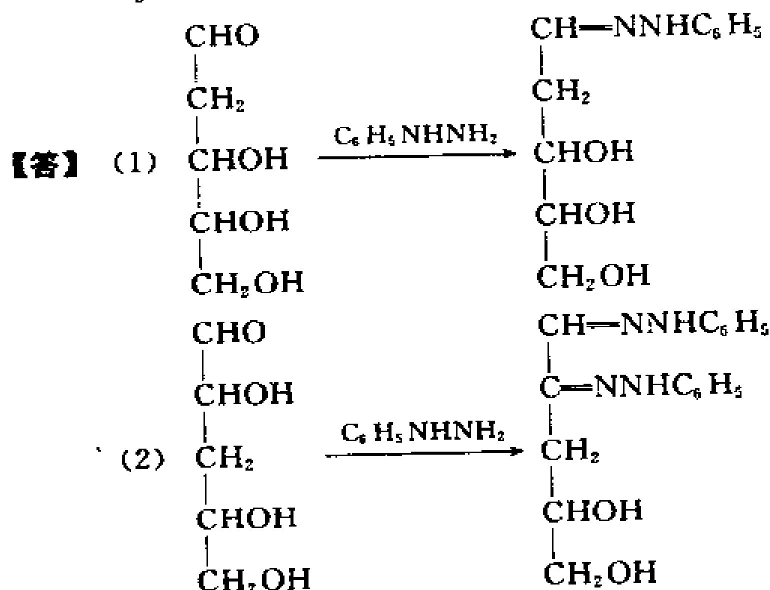
(3) 丁酮糖　　旋光异构体的数目 $n=2$ 个



13.5　下列两异构体分别与过量苯肼作用，结果有什么不同？



【答】



13.6　用简单化学方法鉴别下列各组化合物。

(1) 葡萄糖和蔗糖　　(2) 纤维素和淀粉　　(3) 麦芽糖和淀粉

【答】

(1) 葡萄糖能还原托伦试剂，蔗糖不能。

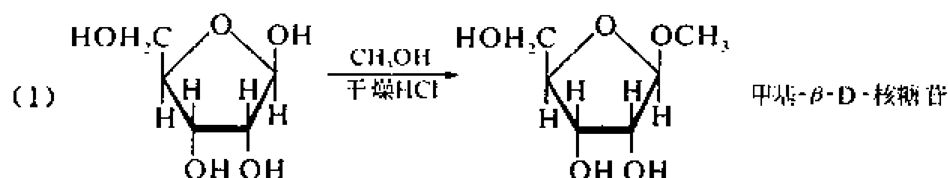
(2) 淀粉与碘作用呈蓝色，纤维素不能。

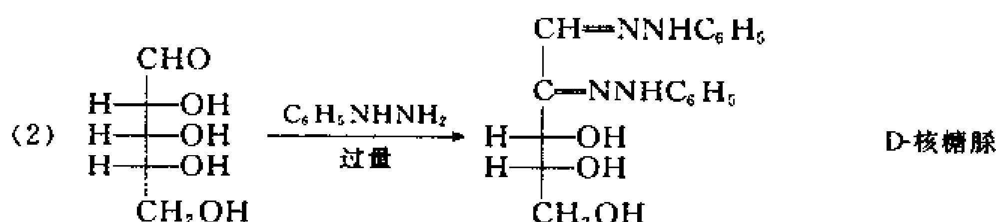
(3) 淀粉与碘作用呈蓝色，麦芽糖不能。

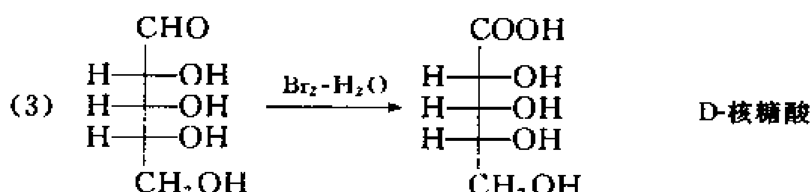
13.7 写出核糖与下列试剂的反应式和产物的名称。

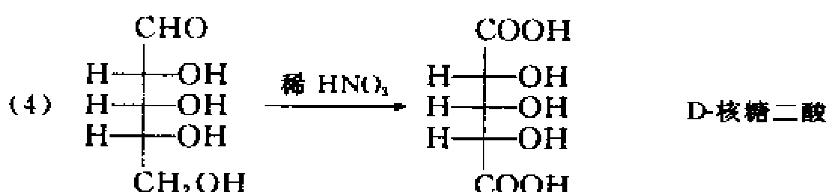
(1) 甲醇(干燥 HCl) (2) 苯肼 (3) 溴水 (4) 稀硝酸

【答】

(1) 

(2) 

(3) 

(4) 

13.8 下列哪些糖是还原糖？哪些是非还原糖？

(1) 甲基-β-D-葡萄糖苷 (2) 淀粉 (3) 果糖 (4) 蔗糖 (5) 纤维素

【答】 (1)、(2)、(4)和(5)不能还原 Fehling 试剂和 Tollens 试剂，所以它们是非还原糖。果糖可以还原 Fehling 试剂和 Tollens 试剂，所以它是还原糖。

13.9 什么叫做变旋光现象？哪些类物质有变旋光现象？

【答】 答案从略。

13.10 为什么蔗糖是一个葡萄糖苷，同时又是一个果糖苷？

【答】 由于蔗糖是葡萄糖氧环式苷羟基和果糖氧环式苷羟基脱去 1 分子水生成的，所以它可认为是葡萄糖苷，也可认为是果糖苷。

13.11 回答下列问题：

(1) 葡萄糖和果糖在结构上的主要差别；

(2) 葡萄糖和果糖在化学性质上的异同点；

(3) 蔗糖和麦芽糖的分子式都是 $C_{12}H_{22}O_{11}$，为什么蔗糖没有还原性，而麦芽糖则有还原性？

(4) 葡萄糖是还原糖，但由葡萄糖单位构成的淀粉却没有还原性。

【答】 (1)、(2)、(4)答案从略。

(3) 从结构上看，蔗糖是由1分子α-D-吡喃葡萄糖C_1上的苷羟基和1分子β-D-呋喃果糖C_2上的苷羟基脱水缩合而成。在蔗糖分子中不存在苷羟基，因此在水溶液中不可能再转变为开链式，所以没有还原性。从结构上看，麦芽糖是由1分子α-D-葡萄糖C_1上的苷羟基与另1分子D-葡萄糖C_4上的醇羟基脱水缩合而成。在麦芽糖分子中还存在苷羟基，在水溶液中可转变成开链式，因而具有还原性。

13.12 D-(+)-葡萄糖有α-和β-两种异构体，它们的熔点和比旋光度不同，分别为：

α-D-(+)-葡萄糖　m.p　146℃　$[\alpha]_D^{20}=+112°$

β-D-(+)-葡萄糖　m.p　150℃　$[\alpha]_D^{20}=+19°$

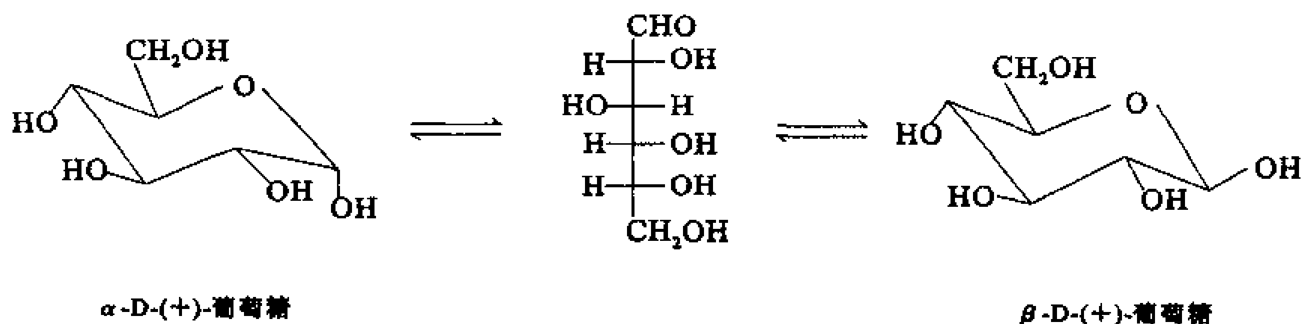
然而将α-或β-葡萄糖溶于水放置一段时间后，其比旋光度最后都会变为$[\alpha]_D^{20}=+52.5°$。

(1) 试解释原因。

(2) 计算在达到平衡后，α-和β-异构体各占的摩尔百分数。

【答】 (1) 答案参见本书第2.12.3解题示例例2.12.1。

(2) 当α-或β-异构体溶于水放置后都会达到$[\alpha]_D^{20}=+52.5°$的平衡混合物：



α-D-(+)-葡萄糖　　β-D-(+)-葡萄糖

设α-异构体的摩尔百分数为x，则β-异构体为$1-x$，则有

$$112x+19(1-x)=52.5$$

$$x=0.36$$

$$1-x=0.64$$

即在平衡混合物中α-异构体占36%，β-异构体占64%。

2.13 氨基酸、蛋白质和核酸

2.13.1 基本内容和重点要求

(1) 氨基酸的结构、分类、命名和性质；

(2) 多肽；

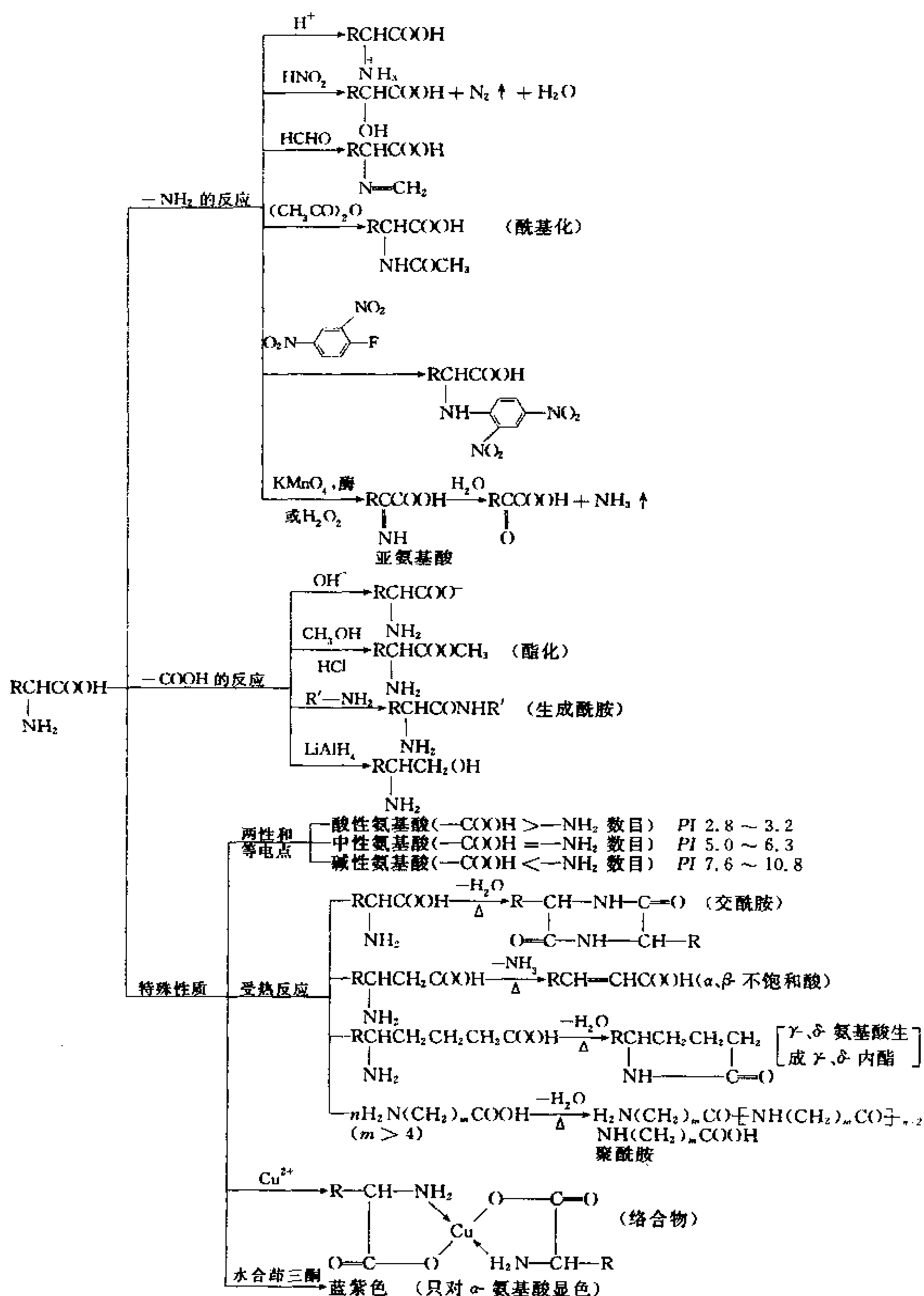
(3) 蛋白质的一、二、三、四级结构和蛋白质的性质；

(4) 核酸。

重点要求掌握氨基酸和蛋白质的化学性质。

2.13.2 氨基酸的化学性质图解

(参见下页图解)

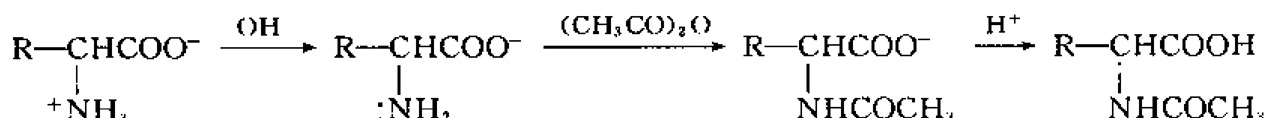


RCHCOOH
NH2
—NH2 的反应
H+
RCHCOOH
NH3
HNO2
RCHCOOH + N2 ↑ + H2O
OH
HCHO
RCHCOOH
N═CH2
(CH3CO)2O
RCHCOOH
NHCOCH3
(酰基化)
NO2
O2N
F
RCHCOOH
NH
NO2
NO2
KMnO4，酶
或H2O2
RCCOOH
NH
亚氨基酸
H2O
RCCOOH + NH3 ↑
O
—COOH 的反应
OH-
RCHCOO-
NH2
CH3OH
HCl
RCHCOOCH3
(酯化)
NH2
R′—NH2
RCHCONHR′
(生成酰胺)
NH2
LiAlH4
RCHCH2OH
NH2
特殊性质
两性和等电点
酸性氨基酸(—COOH ＞—NH2 数目) PI 2.8 ～ 3.2
中性氨基酸(—COOH ＝—NH2 数目) PI 5.0 ～ 6.3
碱性氨基酸(—COOH ＜—NH2 数目) PI 7.6 ～ 10.8
受热反应
RCHCOOH
NH2
—H2O
Δ
R—CH—NH—C═O
O═C—NH—CH—R
(交酰胺)
RCHCH2COOH
NH2
—NH3
Δ
RCH═CHCOOH(α、β-不饱和酸)
RCHCH2CH2CH2COOH
NH2
—H2O
Δ
RCHCH2CH2CH2
NH———C═O
γ、δ-氨基酸生
成γ、δ-内酯
nH2N(CH2)mCOOH
(m ＞ 4)
—H2O
Δ
H2N(CH2)mCO⫟NH(CH2)mCO⫞n-2
NH(CH2)mCOOH
聚酰胺
Cu2+
R—CH—NH2
O═C——O
Cu
O——C═O
H2N—CH—R
(络合物)
水合茚三酮
蓝紫色 (只对α-氨基酸显色)

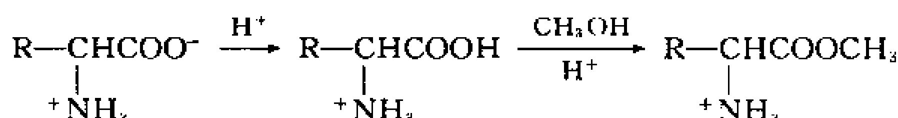
2.13.3 解题示例

【例 2.13.1】 为什么 α-氨基酸与乙酐反应生成酰胺、与醇反应生成酯都比简单的伯胺与乙酐反应、简单的羧酸与醇的反应要慢呢？怎样才能使反应加速进行？

【答】 在氨基酸中，$-\ddot{N}H_2$ 上的孤对电子由于 $-\overset{+}{N}H_2$ 的形成失去了与乙酐的亲核反应的活性，只有在加入相当于使 $-NH_2$ 游离的碱，生成酰胺的反应才可顺利进行。



同样，当氨基酸中的羧基 $-COOH$ 是以 $-COO^-$ 存在时，其羰基的亲电性很弱，与醇作用不能迅速生成酯；只有当加入一定量的酸时，使 $-COOH$ 恢复后，才可以使酯化反应加速。



【例 2.13.2】 写出谷氨酸 $HOOC\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2COOH$ 在下列条件下占优势的构造式。

(1) 强酸溶液　　(2) 强碱溶液　　(3) 等电点

【答】

(1) $HOOC\underset{^+NH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2COOH$　　(2) $^-OOC\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2COO^-$

(3) $^-OOC\underset{^+NH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2COOH$

【例 2.13.3】 写出下列反应的主要产物：

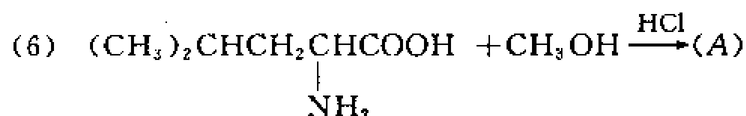
(1) $CH_3\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{HCl} (A)$

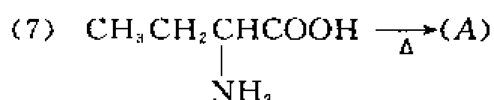
(2) $CH_3\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOC_2H_5 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow (A)$

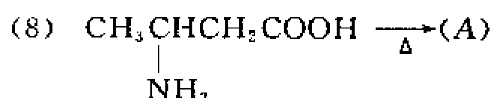
(3) $CH_3\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}HCONH\underset{CH_2CH(CH_3)_2}{\underset{|}{C}}HCONHCH_2COOH + H_2O \xrightarrow{H^+} (A) + (B) + (C)$

(4) $CH_3\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}HCONH_2 + HNO_2(\text{过量}) \longrightarrow (A)$

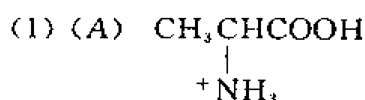
(5) $CH_3\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOH + CH_3CH_2COCl \longrightarrow (A)$

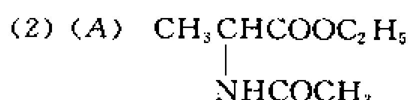


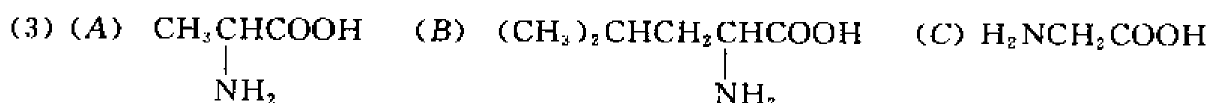


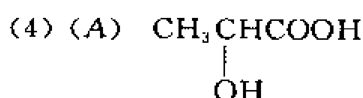


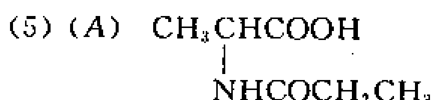
【答】

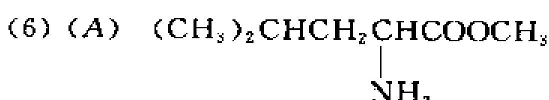


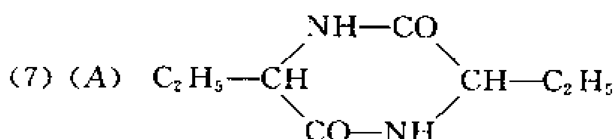








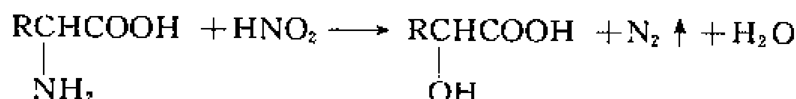




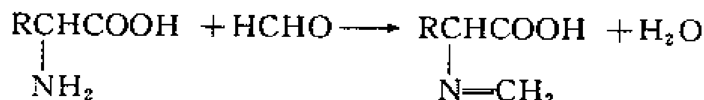


【例 2.13.4】 如何用化学方法测定氨基酸中氨基和羧基的含量？

【答】 氨基酸的氨基与 HNO_2 作用可定量地放出 N_2（亚胺基、胍基不放出 N_2），测定 N_2 量即可计算出分子中氨基的含量，此法称为 Van Slyke 氨基测定法。



氨基酸能和甲醛反应，使氨基的碱性消失，因而随后就可用碱滴定测出羧基的含量。

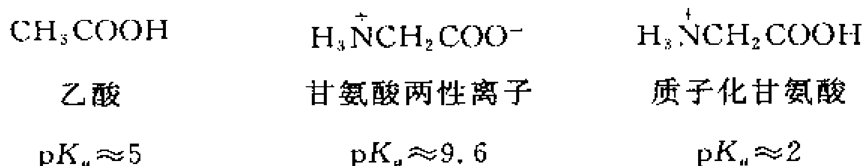




2.13.4 习题及参考答案

14. 氨基酸和蛋白质

14.1 甘氨酸结合1个质子则成为甘氨酸正离子，这种正离子的酸性远较甘氨酸两性离子及乙酸为强。为什么？



【答】 甘氨酸结合质子后形成的$-\overset{+}{N}H_3$基有强的吸电子作用，使$-COOH$更易解离。甘氨酸正离子的共轭碱为两性离子，后者电性互相抵消呈电中性，因而比甘氨酸负离子和乙酸负离子稳定。所以，质子化的甘氨酸（$H_3\overset{+}{N}-CH_2COOH$）的酸性远比甘氨酸两性离子及乙酸强。

14.2 下列氨基酸的等电点大于还是小于pH7？把它们分别溶在水中，使之达到等电点应当加酸还是加碱？

（1）赖氨酸 （2）甘氨酸 （3）谷氨酸

【答】

（1）赖氨酸：等电点时pH>7，溶在水中使之达到等电点应加碱。

（2）甘氨酸：等电点时pH<7，溶在水中使之达到等电点应加酸。

（3）谷氨酸：等电点时pH<7，溶在水中使之达到等电点应加酸。

14.3 写出下列介质中各氨基酸的主要存在形式：

（1）缬氨酸在pH=8时 （2）赖氨酸在pH=10时

（3）丝氨酸在pH=1时 （4）谷氨酸在pH=3时

【答】

（1）缬氨酸的等电点为pH=5.97，在pH=8时以$(CH_3)_2CHCH(NH_2)COO^-$形式存在。



（2）赖氨酸的等电点为pH=9.74，在pH=10时以$H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)COO^-$形式存在。

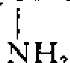
（3）丝氨酸的等电点为pH=5.68，在pH=1时以$HOCH_2CH(\overset{+}{N}H_3)COOH$形式存在。

（4）谷氨酸的等电点为pH=3.22，在pH=3时以$HOOCCH_2CH_2CH(\overset{+}{N}H_3)COOH$形式存在。

14.4 如何分离赖氨酸和丙氨酸的混合物？

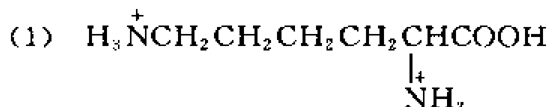
【答】 赖氨酸的等电点pH=9.74，丙氨酸的等电点pH=6.0，根据两者的等电点不同，将混合物溶液调节至pH为6.0或9.74。当pH为6.0时，丙氨酸的溶解度最小，呈结晶析出；当pH为9.74时，赖氨酸的溶解度最小而结晶析出。所以用调节等电点的方法，可以达到分离的目的。

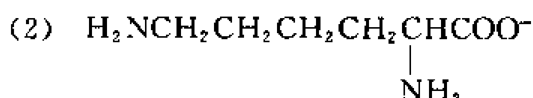
14.5　写出赖氨酸 $H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CHCOOH$ 在指定条件下占优势的结构形式。



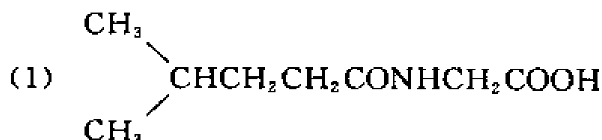
(1) 在强酸溶液中　　　　　(2) 在强碱溶液中

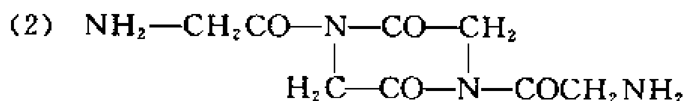
【答】

(1) 

(2) 

14.6　下列各化合物水解时生成哪些氨基酸?

(1) 

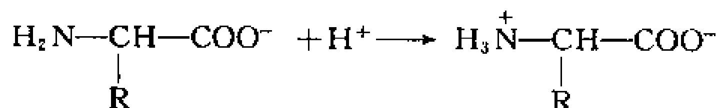
(2) 

【答】 (1)生成 $H_2N—CH_2—COOH$ 和$(CH_3)_2CHCH_2CH_2COOH$

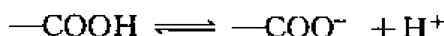
(2) 生成 4 分子 $H_2N—CH_2—COOH$

14.7　在碱性溶液中,氨基酸含有 2 个碱性基,即$—NH_2$ 和$—COO^-$,何者碱性较强? 当向该溶液加入酸时,质子先与哪个基结合? 写出其生成物。

【答】 碱性: $—NH_2 > —COO^-$,质子先与$—NH_2$结合。



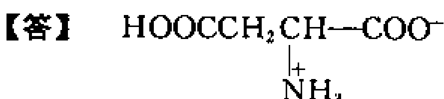
这是因为$—NH_2$的 $K_b \approx 10^{-4}$,而$—COOH$在溶液中存在下列平衡:



对 R—CH—COOH 而言,$—COOH$ 的 $K_a \approx 10^{-3}$,故
　　　|
　　NH_2

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}$$

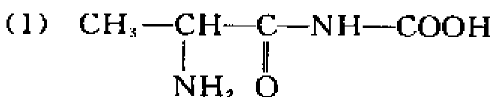
14.8　天门冬氨酸在滴定时是一个一元酸,用怎样的构造式才能解释这一现象?

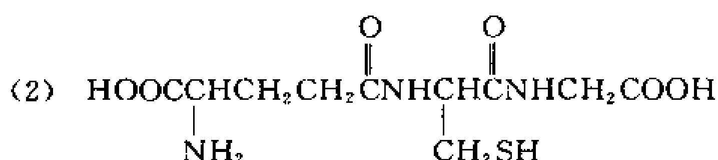
【答】 

14.9　写出下列化合物的构造式:

(1) 丙氨酰甘氨酸　　　　(2) 谷·半胱·甘肽

【答】

(1) 



14.10 解释下列各种可以使蛋白质变性的原因：

(1) Pb^{2+} 和 Ag^{+} (2) 尿素 (3) 紫外线 (4) 强酸、强碱 (5) 加热

【答】

(1) 重金属离子可和蛋白质中游离的 $—COO^-$ 形成不溶性盐。

(2) 尿素是很好的氢键受体，使蛋白质原有的氢键破坏。

(3) 由于紫外线照射使蛋白质中的氢键受到破坏。

(4) 强酸、强碱既可使蛋白质中的氢键断裂，也可和其中游离的氨基或羧基成盐。

(5) 加热使分子热运动增强而导致氢键破坏。

2.14 元素有机化合物

2.14.1 基本内容和重点要求

(1) 元素有机化合物的定义、分类和命名；

(2) 有机硅化合物和有机磷化合物的制备和性质；

(3) 磷叶立德和魏悌希反应；

(4) 有机硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂的合成及应用。

重点要求掌握元素有机化合物的定义；有机硅化合物的化学性质；磷叶立德和魏悌希反应；有机硅烷和钛酸酯偶联剂的应用。

2.14.2 解题示例

【例 2.14.1】 什么是元素有机化合物？什么是金属有机化合物？它们在结构和性质上具有什么特征？

【答】 有机化合物中含有除 C、H、O、N、S、I、Br 和 Cl 等常见元素外的其他元素的化合物，而且这些不常见的元素又是直接与碳相连的，就称为元素有机化合物。如果这些不常见元素为金属元素则称为金属有机化合物。

元素有机化合物都含有碳-元素键，一般都是非常活泼的化合物。

【例 2.14.2】 卤代烷与金属钠反应(Würtz 反应)，曾一度作为制备烷烃的方法。试说明用此法制备烷烃存在哪些局限性和问题。

【答】 Würtz 反应分为两步进行：



$$RX + Na \longrightarrow RNa$$



$$RX + RNa \longrightarrow R—R$$

多数简单的卤代烷可以得到中间体 RNa，但 R— 能发生歧化反应生成烯烃或其他烷烃，因此通常使用含碳原子数较少的直链卤代烷为原料。第二步是 S_N2 取代反应，$\overset{-}{R}\overset{+}{Na}$ 是强碱，为了减少消除反应的发生，最好使用伯卤代烷。所以在进行 Würtz 反应时一般都是用直链的

伯卤代烷。

同时，Würtz 反应必须是相同的卤代烷，否则产物复杂难以分离。

【例 2.14.3】 试说明$(CH_3)_3SiCl$、$(CH_3)_2SiCl_2$ 和 CH_3SiCl_3 这 3 种有机硅单体在合成硅油、硅橡胶和硅树脂中所起的作用。

【答】 3 种单体水解分别生成硅醇、硅二醇和硅三醇，这些硅醇很容易进行分子间脱水生成硅醚链。硅二醇和少量硅醇缩合脱水可生成线型聚硅醚，一般有 10 个左右硅原子的聚硅醚即硅油。纯度很高的硅二醇则可缩聚为高分子量的聚硅醚，一般分子量在 30～50 万之间即为硅橡胶。硅二醇和硅三醇脱水缩聚为网状的高分子量聚硅醚，称为硅树脂。

2.14.3 习题及参考答案

15. 元素有机化合物

15.1 命名下列各化合物：

(1) $(C_6H_5)_2SiCl_2$ (2) $(CH_3)_3Si—O—Si(CH_3)_3$

(3) $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$ (4) $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$

(5) $(C_2H_5)_2PH$ (6) $(C_2H_5)_4PI$

(7) $(CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HO)_4Ti$ (8) $(C_2H_5O)_2Ti[OOC(CH_2)_{16}CH_3]_2$

【答】

(1) 二苯基二氯硅烷 (2) 六甲基二(甲)硅醚 (3) 二甲基二乙氧基硅烷

(4) 二乙基硅二醇 (5) 二乙基膦 (6) 碘化四乙基鏻

(7) 原钛酸异丙酯 (8) 二硬脂酰氧基钛酸二乙酯

15.2 写出下列各化合物的构造式：

(1) 四乙基硅烷 (2) 乙烯基三氯硅烷 (3) 六甲基二硅氧烷

(4) γ-氨基丙基三乙氧基硅烷 (5) 氧化三苯基膦 (6) 原钛酸正丁酯

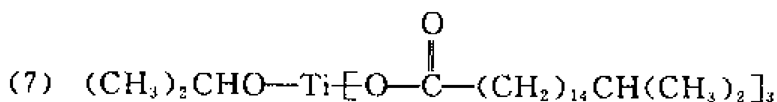
(7) TTS

【答】

(1) $(C_2H_5)_4Si$ (2) $CH_2═CH—SiCl_3$

(3) $(CH_3)_3Si—O—Si(CH_3)_3$ (4) $H_2NCH_2CH_2CH_2—Si(OC_2H_5)_3$

(5) $(C_6H_5)_3P\longrightarrow O$ (6) $(CH_3CH_2CH_2CH_2O)_4Ti$



(7) $(CH_3)_2CHO—Ti[O—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—(CH_2)_{14}CH(CH_3)_2]_3$

15.3 完成下列各反应式：

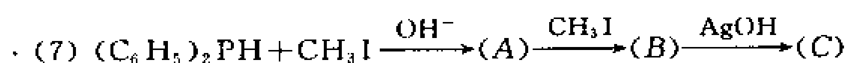
(1) $C_2H_5MgCl+\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2—CH_2}\longrightarrow(A)\xrightarrow{H_2O}(B)$ (2) $C_6H_5MgCl+SiCl_4\longrightarrow(A)$

(3) $C_2H_5SiCl_3+3C_2H_5OH\longrightarrow(A)$ (4) $(CH_3)_3SiCl+C_2H_5MgCl\longrightarrow(A)$

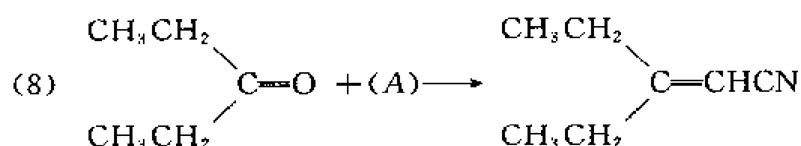
(5) $CH_2═CH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{Si}}Cl_2\xrightarrow{H_2O}(A)\xrightarrow{稀\ HCl}(B)$



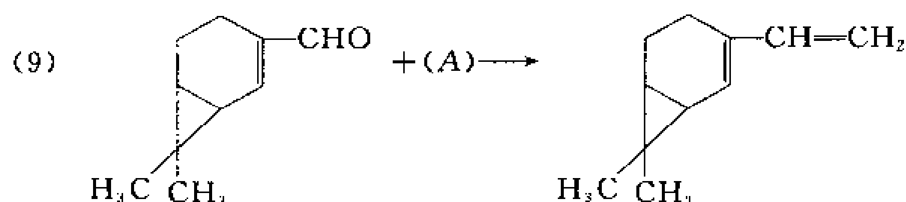
(6) $(C_6H_5)_2PCH_3 + CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} (A) \xrightarrow{OH^-} (B)$



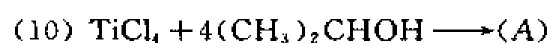
(7) $(C_6H_5)_2PH + CH_3I \xrightarrow{OH^-} (A) \xrightarrow{CH_3I} (B) \xrightarrow{AgOH} (C)$



(8) $(CH_3CH_2)_2C{=}O + (A) \longrightarrow (CH_3CH_2)_2C{=}CHCN$



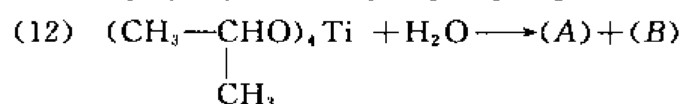
(9)



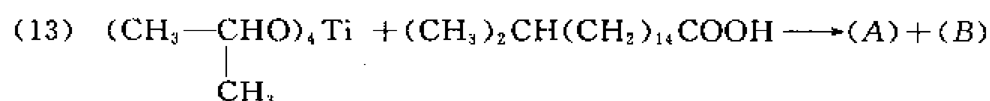
(10) $TiCl_4 + 4(CH_3)_2CHOH \longrightarrow (A)$



(11) $(C_2H_5O)_4Ti + 4CH_3CH_2CH_2CH_2OH \longrightarrow (A) + (B)$



(12) $(CH_3{-}CH(CH_3)O)_4Ti + H_2O \longrightarrow (A) + (B)$



(13) $(CH_3{-}CH(CH_3)O)_4Ti + (CH_3)_2CH(CH_2)_{14}COOH \longrightarrow (A) + (B)$

【答】



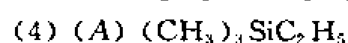
(1) (A) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OMgCl$ (B) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$



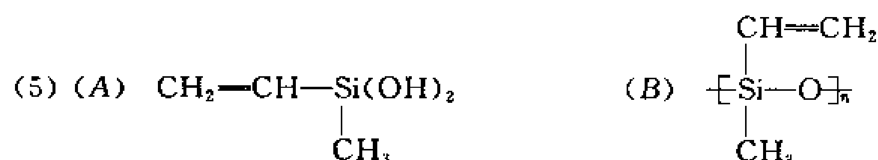
(2) (A) $C_6H_5SiCl_3$



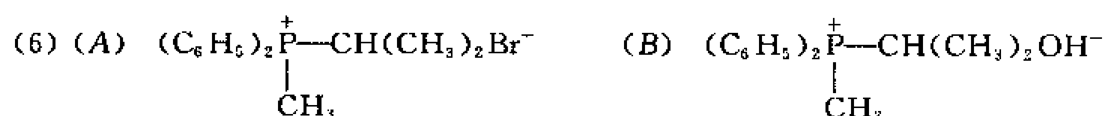
(3) (A) $C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$



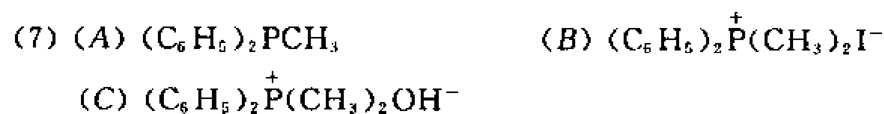
(4) (A) $(CH_3)_3SiC_2H_5$



(5) (A) $CH_2{=}CH{-}Si(CH_3)(OH)_2$ (B) $\text{-[}Si(CH{=}CH_2)(CH_3){-}O\text{]}_n\text{-}$



(6) (A) $(C_6H_5)_2\overset{+}{P}(CH_3){-}CH(CH_3)_2Br^-$ (B) $(C_6H_5)_2\overset{+}{P}(CH_3){-}CH(CH_3)_2OH^-$



(7) (A) $(C_6H_5)_2PCH_3$ (B) $(C_6H_5)_2\overset{+}{P}(CH_3)_2I^-$

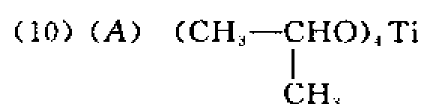
(C) $(C_6H_5)_2\overset{+}{P}(CH_3)_2OH^-$



(8) (A) $(CH_3CH_2O)_3\overset{+}{P}{-}\overset{-}{C}HCN$



(9) (A) $(C_6H_5)_3P{=}CH_2$



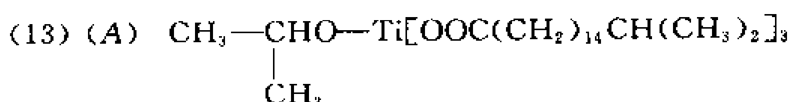
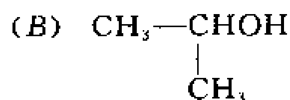
(10) (A) $(CH_3{-}CH(CH_3)O)_4Ti$



(11) (A) $(CH_3CH_2CH_2CH_2O)_4Ti$ (B) C_2H_5OH



(12) (A) $Ti(OH)_4$ (B) $CH_3{-}CH(CH_3)OH$

(13) (A)  (B) 

15.4 钛酸酯偶联剂分成几类，各类对无机填料的适用性如何？

【答】 答案从略。

15.5 举例说明硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂提高复合材料基本性能的原理。

【答】 答案从略。

2.15 高分子化合物

2.15.1 基本内容和重点要求

(1) 高分子化合物的定义、分类和命名；

(2) 高分子化合物的特性及结构与性能的关系；

(3) 高分子化合物的合成方法及化学性质；

(4) 离子交换树脂、橡胶、有机高分子絮凝剂。

重点要求掌握高分子化合物的特性、化学性质；高分子化合物的结构与性能的关系。

2.15.2 习题及参考答案

16. 高分子化合物

16.1 简述高分子化合物与低分子化合物的区别。

【答】 高分子化合物：相对分子质量大，具有多分散性；由一种或几种单体聚合而成；常温处于固态，有良好的机械强度、可塑性、绝缘性、耐腐蚀性、弹性。结构上有线型和体型之分。

低分子化合物：相对分子质量小，一般在1000以下；常温下有气态、液态、固态之分，并无上述高分子化合物的特性。此外，溶解性、熔融性、溶液的行为和结晶性等方面，高分子和低分子化合物也有很大的差别。

16.2 解释下列概念：单体、链节、链段、聚合度、相对分子质量的多分散性、加聚反应、缩聚反应。

【答】 单体：能聚合成高分子化合物的低分子化合物。

链节：组成高分子链的重复结构单元。

链段：组成高分子链的多个链节。

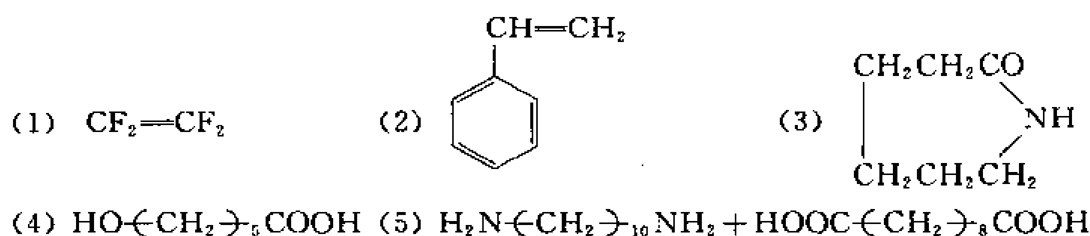
聚合度：链节的数目。

相对分子质量的多分散性：指高分子化合物的相对分子质量大小不等的现象。

加聚反应：由一种或两种以上不同的单体化合成高聚物的反应。在反应过程中没有低分子物质析出，生成的高分子化合物与单体具有相同的化学组成。

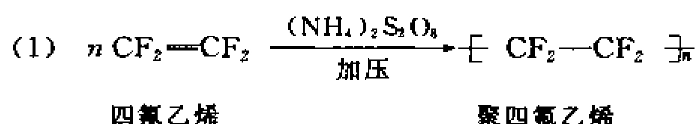
缩聚反应：由一种或两种以上不同的单体化合成高聚物的反应，在反应过程中有低分子物质(如水、卤化氢、氨、醇等)析出。

16.3 写出下列单体的聚合反应式和单体、聚合物的名称。

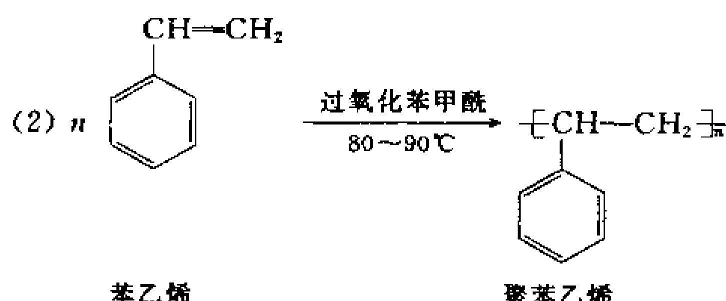


(4) $HO\leftarrow CH_2 \rightarrow_5 COOH$ (5) $H_2N\leftarrow CH_2 \rightarrow_{10} NH_2 + HOOC\leftarrow CH_2 \rightarrow_8 COOH$

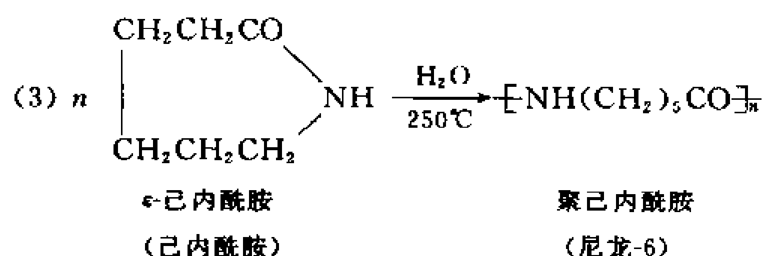
【答】



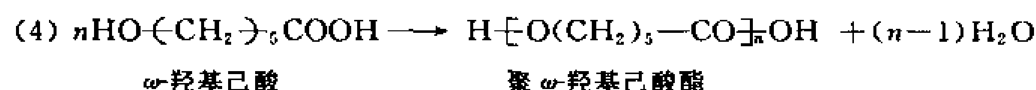
四氟乙烯　　聚四氟乙烯



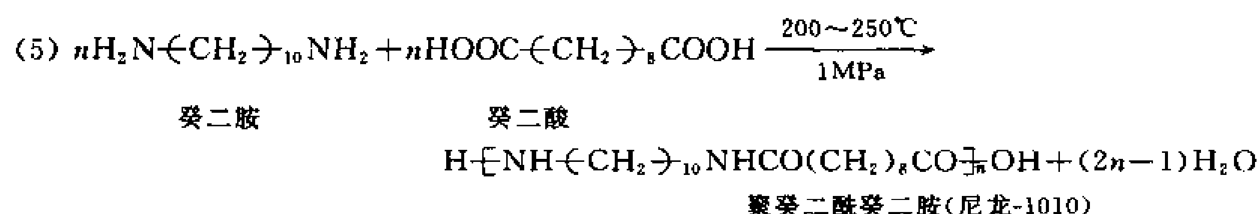
苯乙烯　　聚苯乙烯



ε-己内酰胺（己内酰胺）　　聚己内酰胺（尼龙-6）



ω-羟基己酸　　聚 ω-羟基己酸酯



癸二胺　　癸二酸　　聚癸二酰癸二胺(尼龙-1010)

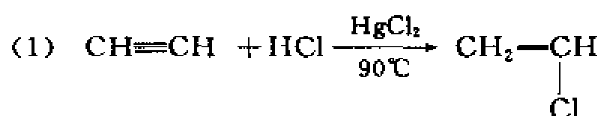
16.4　解释对叔丁基苯酚与甲醛缩合得到的树脂只能是线型结构，而且能溶于油。

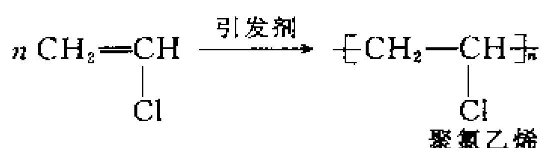
【答】 对叔丁基苯酚的对位为叔丁基占据，只有邻位上的氢可与甲醛缩合，因此它与甲醛缩合得到的树脂只能是线型结构。又因为缩合所得产物中每一个结构单元都有叔丁基，从而增加其油溶性。

16.5　试以乙炔为原料合成下列高分子化合物：

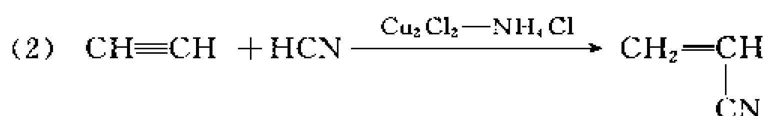
(1) 聚氯乙烯　(2) 聚丙烯腈　(3) 聚乙烯醇　(4) 氯丁橡胶　(5) 丁腈橡胶

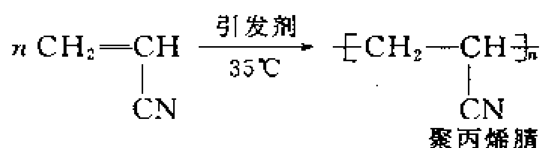
【答】



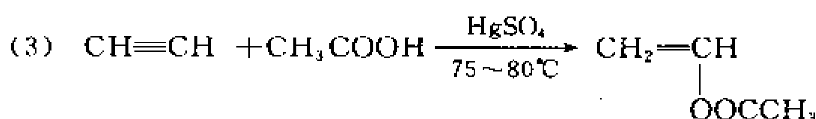


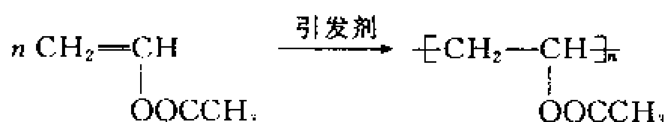
聚氯乙烯

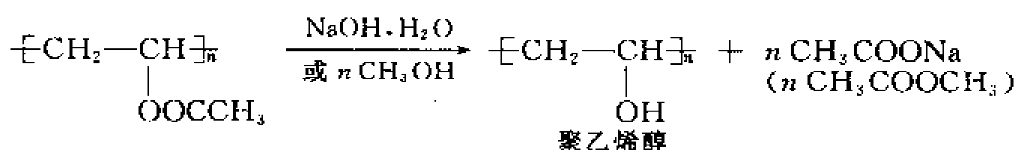




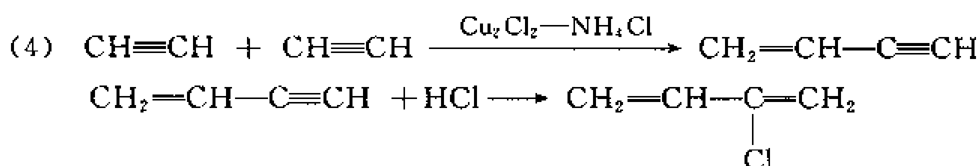
聚丙烯腈

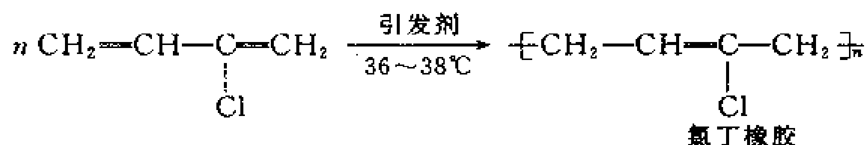






聚乙烯醇

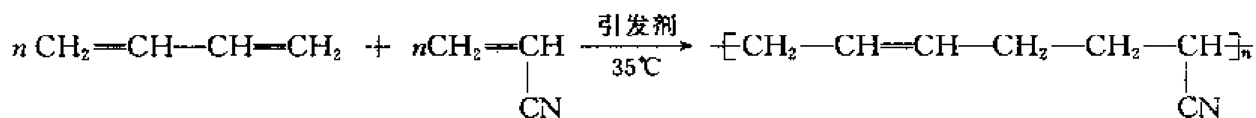




氯丁橡胶







丁腈橡胶

16.6 若聚己二酰己二胺的酰胺键上的氢原子被甲基取代，所得产物的 T_g 值比聚己二酰己二胺高还是低？并简要说明原因。

【答】 聚己二酰己二胺的酰胺键上的氢原子被甲基取代后，所得产物的 T_g 值比聚己二酰己二胺低。因为聚己二酰己二胺主链上的酰胺键 $-NH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-$ 提供形成分子链间氢键的条件，使其具有结晶性，链段运动较困难，整个分子运动就更困难，玻璃态和高弹态相互转化的温

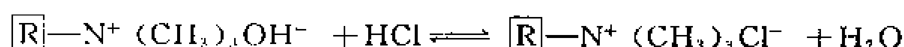
度 T_g 要高些。若将酰胺键上的氢原子被甲基取代，由于分子间不能再形成氢键，链段运动较容易，整个分子运动也容易得多，这样其 T_g 也就低些。

16.7 写出用离子交换树脂制备无离子水的化学方程式。

【答】 现以磺酸型和季铵型离子交换树脂为例来说明。普通水通过阳离子交换树脂时，水中的金属离子 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^+ 等便与树脂中的 H^+ 交换进入树脂中，流出的水便含有酸；然后将含酸的水再通过强碱型阴离子交换树脂，则阴离子 Cl^-、HCO_3^- 等被除去，流出的水便是无离子的水了。反应式如下：



$$\boxed{R}—SO_3^-H^+ + Na^+Cl^-(Ca^{2+}, Mg^{2+}) \rightleftharpoons \boxed{R}—SO_3^-Na^+ (Ca^{2+}, Mg^{2+}) + HCl$$



$$\boxed{R}—N^+(CH_3)_3OH^- + HCl \rightleftharpoons \boxed{R}—N^+(CH_3)_3Cl^- + H_2O$$

其中 $\boxed{R}$— 代表高分子化合物骨架。

16.8 合成橡胶主要有哪几种？它们各自的特点是什么？

【答】 合成橡胶主要有四种，即顺丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶。它们各自的特点如下：

(1) 顺丁橡胶：由 1,3-丁二烯在齐格勒催化剂四碘化钛和三异丁基铝的作用下，基本上按 1,4-加成方式聚合，产品的各链节为顺式结构。

它的特点是弹性好、耐磨、低温性能好、耐老化。可用于制造各种橡胶制品。

(2) 丁苯橡胶：1,3-丁二烯和苯乙烯一起，在过氧化物引发下共聚而得。

它的特点是具有良好的耐老化性、耐油性、耐热性和耐磨性，比天然橡胶质地均匀，并能与天然橡胶以任何比例混用。主要用于制造轮胎和其他橡胶制品。

(3) 丁腈橡胶：1,3-丁二烯和丙烯腈在过氧化物引发下共聚的产物。

它的特点是耐油，主要用于制造各种耐油橡胶制品。

(4) 氯丁橡胶：2-氯-1,3-丁二烯在过硫酸钾的催化下聚合的产物。

它的特点是耐油性、耐老化性和化学稳定性都比天然橡胶强，用于制造轮胎、运输皮带等。

2.16 光谱分析在有机化学中的应用

2.16.1 基本内容和重点要求

(1) 光谱形成的基本原理，分子吸收光谱定性和定量分析的原理；

(2) 紫外光谱的形成及其对有机分子结构的表征；

(3) 红外光谱的形成，分子振动模式及有机分子的基团特征频率，红外光谱对有机分子结构的表征；

(4) 核磁共振谱产生的原理，逆磁效应与化学位移，自旋偶合与谱线裂分，^{1}H-NMR 谱对有机分子结构的表征。

重点要求掌握红外光谱和核磁共振谱产生的基本原理、对有机分子结构的表征，推测简单有机化合物的构造式。

2.16.2 解题示例

【例 2.16.1】 参阅教材表 17.5 红外光谱中的特征吸收区，回答下列问题：

(1) 哪一种类型的键最强？

(2) 单、双、叁键的伸缩振动频率有何不同？

(3) 碳的杂化态对C—H键的伸缩振动频率有什么影响？

(4) 氢键对O—H键的伸缩振动频率有何影响？

【答】 (1) 键强越大，需要吸收能量越大的电磁波才能产生振动。最强的键是H和O、N、C等原子之间的键。

(2) 波数和键强由高到低的顺序是叁键、双键、单键。

(3) $H—C_{sp} > H—C_{sp^2} > H—C_{sp^3}$

(4) 氢键使O—H伸缩振动向低频移动，峰形变宽，强度增大。

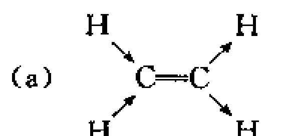
【例 2.16.2】 下列的振动方式中哪些会产生红外吸收？

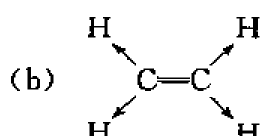
(1) CO_2 的对称伸缩；

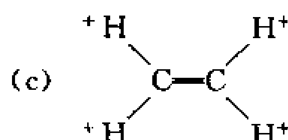
(2) 乙炔中碳-碳键的对称伸缩；

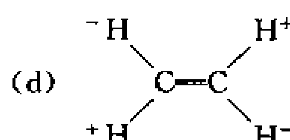
(3) 乙醚中的C—O—C不对称伸缩；

(4) 乙烯的下列4种振动方式：

(a) 

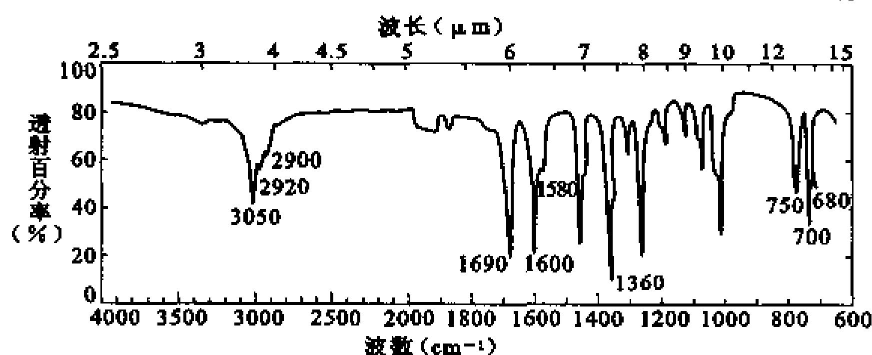
(b) 

(c) 

(d) 

【答】 (3)、(4)a和(4)c三种振动方式会产生红外吸收，因为使电偶极矩的大小或方向发生了改变。

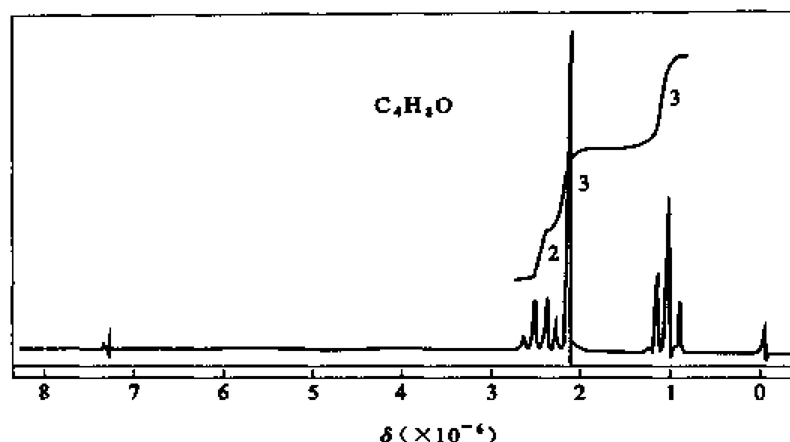
【例 2.16.3】 某一化合物的分子式是C_8H_8O，其红外光谱图如下，推测其构造式。



【答】 谱图中在3500～3300cm^{-1}间无强吸收峰，表明无OH基存在，在1690cm^{-1}的羰基吸收带说明有醛、酮或酰胺的可能，但分子中无N，不可能为酰胺。在2720cm^{-1}无吸收带，故也不是醛，因而可能为酮。在3050cm^{-1}左右的吸收，结合1600cm^{-1}、1580cm^{-1}、680cm^{-1}的强吸收带表明这个化合物含有苯环，在700cm^{-1}和750cm^{-1}附近有2个吸收带表明了它是单取代苯环。在2920cm^{-1}、2900cm^{-1}和1360cm^{-1}的吸收表明有甲基，因而此化合物为苯乙酮$C_6H_5COCH_3$。

【例 2.16.4】 某一化合物，其分子式为C_4H_8O，从IR谱图可见在1720cm^{-1}处有强吸收

峰，其 NMR 谱图如下图所示，求出该化合物的构造式。



【答】 首先从 IR 谱图 $1720cm^{-1}$处有强吸收峰说明化合物中含有羰基。由上图可见共有 3 组峰，说明有三种处于不同化学环境的氢核。从分子式可知含有 8 个氢。还可从积分曲线了解到氢的比例为 3∶3∶2。再根据峰位置 $\delta=1.05(10^{-6})$含有 3 个氢为三重峰，推测是与 $—CH_2$ 相连的 $—CH_3$；$\delta=2.13(\times10^{-6})$含有 3 个氢为单峰，推测是与羰基相连的 $—CH_3$。$\delta=2.47(\times10^{-6})$含有 2 个氢，裂分为四重峰，可认为是 $—CH_2—$ 受邻近 $—CH_3$ 的影响。以上结果与丁酮 $CH_3COCH_2CH_3$ 的结构正好符合。

所以，该化合物为丁酮 $CH_3COCH_2CH_3$。

2.16.3 习题及参考答案

17. 光谱分析在有机化学中的应用

17.1 已知 $1eV=1.602\times10^{-19}J$，计算波长为 250nm 和 700nm 的光子能量(eV)。

【答】 设 $\lambda_1=250nm$，$\lambda_2=700nm$

∵ $$E=hc\frac{1}{\lambda}$$

∴ $$E_1=hc\frac{1}{\lambda_1} \quad (1)$$

$$E_2=hc\frac{1}{\lambda_2} \quad (2)$$

将普朗克常数 $h=6.624\times10^{-34}J/s$，光速 $c=3\times10^{10}cm/s$，$1nm=1\times10^{-7}cm$，$1eV=1.602\times10^{-19}J$ 代入式(1)和(2)，便可计算出：

$$E_1=4.96eV$$

$$E_2=1.77eV$$

17.2 某化合物的相对分子质量 $M=236$，把它配成 4.962mg/L 浓度的溶液，在 $\lambda_{max}=355nm$ 处测得紫外吸收 $A=0.557$。求此化合物的摩尔吸收系数 ε。

【答】 $$\varepsilon=\frac{A}{CL}=\frac{A}{\frac{W}{M}\times L}$$

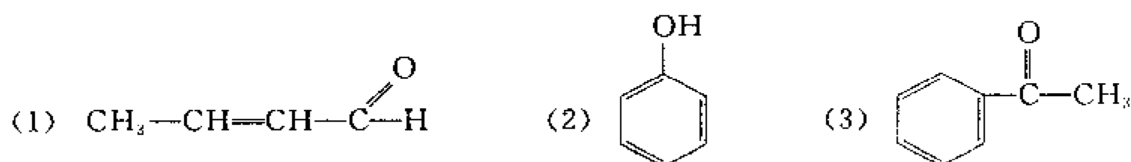
将 $A=0.557$，$W=4.962mg$，$L=1$，$M=236$ 代入上式，则：

$$\varepsilon=\frac{0.557}{\frac{4.962\times10^{-3}}{236}\times1}=26491.7$$

17.3 在 CH_3Cl 分子中有几种类型的价电子？在紫外光照射下可发生什么类型的电子能级跃迁？

【答】 CH_3Cl 分子中有 σ、σ^* 和 n 三种价电子，可发生 $\sigma\rightarrow\sigma^*$ 和 $n\rightarrow\sigma^*$ 两种电子能级跃迁。

17.4 下列化合物的 UV 谱可能有哪些吸收带？估计这些吸收带的 λ_{max} 和 ε。



【答】

(1) $CH_3—CH═CH—C(═O)—H$ 的 UV 谱中有：

K 带 200～250nm $\varepsilon\geq10^4$(C═C ，C═O 共轭分子)

R 带 300nm 以上 $\varepsilon<10^2$(C═O 发色基团)

(2) 苯酚（C_6H_5OH）的 UV 谱中有：

E_2K 合并带 >200nm，ε～10000(—OH 助色基团，与苯环有 p,π 共轭)。

B 带 250～300nm，ε50～3000(无精细结构，苯环特征谱，—OH 与苯环有 p,π 共轭)。

(3) 苯乙酮（$C_6H_5—C(═O)—CH_3$）的 UV 谱中有：

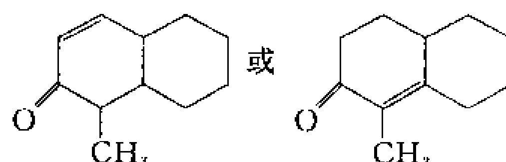
E_2K 合并带 200～250nm，$\varepsilon>10^4$(C═O 与苯环共轭)。

B 带 250～300nm，$\varepsilon>10^3$(无精细结构，苯环特征谱，C═O 与苯环共轭)。

R 带 300nm 以上，$\varepsilon>10^2$(C═O 发色基团)。

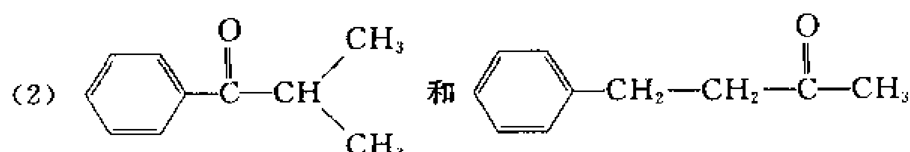
17.5 已知 $C_{11}H_{16}O(A)\xrightarrow{还原}$ (B)，化合物(A)的 UV 谱有 λ_{max}225nm 明显吸收，试写出(A)的构造式。

【答】 $\pi\rightarrow\pi^*$ 的电子跃迁，λ_{max}225nm 属共轭分子特征吸收带。所以(A)的构造式应为：



17.6 利用 UV 谱鉴别下列化合物：

(1) $CH_3—CH═CH—CH═CH—CH_3$ 和 $CH_2═CH—CH_2—CH═CH—CH_3$

(2) 

【答】

(1) $CH_3—CH═CH—CH═CH—CH_3$ 有共轭体系，在 K 带有强吸收，后者却没有。

(2) $C_6H_5—C(=O)—CH(CH_3)_2$，因取代基中的 C═O 与苯环共轭，它的 UV 谱在 B 带精细结构消失；而后者 $C_6H_5—CH_2—CH_2—C(=O)—CH_3$ 在 B 带有精细结构，具有苯环的特征吸收。

17.7　红外光谱和拉曼光谱都是分子的振动光谱，为什么二者只能互为补充而不能互相代替？

【答】 红外光谱和拉曼光谱分别由改变分子电偶极矩和改变分子极化率的振动引起，产生机制不同，反映的信息也不同。因此，虽然都是分子振动光谱，不能互相代替，只能互为补充。

17.8　某化合物(A)的分子式为 C_8H_{16}，是一种无色液体。IR 谱有 $2800cm^{-1}$ 和 $1450cm^{-1}$ 明显吸收；化合物(B)的分子式为 $C_{10}H_{18}$，也是一种无色液体，具有几乎与(A)完全相同的 IR 谱。试写出(A)和(B)的构造式。

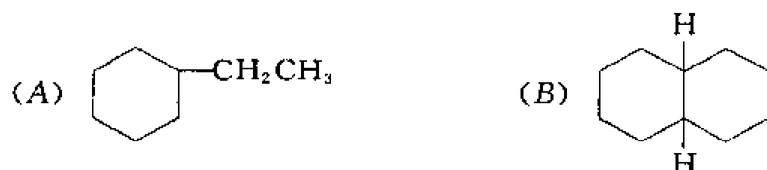
【答】 IR 谱的 $2800cm^{-1}$ 和 $1450cm^{-1}$ 是烷烃的特征吸收，所以 C_8H_{16}(A)和 $C_{10}H_{18}$(B)都是饱和烷烃。

现通过计算求(A)和(B)的不饱和数 u_A 和 u_B

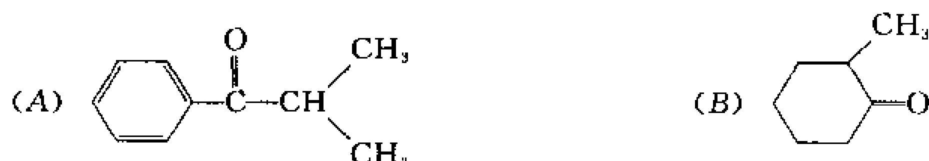
$$u_A=1+8+\frac{1}{2}(0-16)=1$$

$$u_B=1+10+\frac{1}{2}(0-18)=2$$

烯烃与环烷烃属于同分异构体，可见(A)和(B)都是环烷烃，(A)有一个环，(B)有两个环，其构造式分别为：



17.9　从图 17.1 和图 17.2 中，试找出化合物(A)和(B)各自相应的红外光谱图。



【答】 $3100\sim3000cm^{-1}$ 和 $1650cm^{-1}$ 是苯环的特征吸收，所以化合物(A)的谱图为图 17.1，化合物(B)的谱图为图 17.2。

17.10　某化合物的 IR 谱有 $3100\sim3000cm^{-1}$、$1600\sim1500cm^{-1}$ 和 $2300cm^{-1}$ 的明显吸收，此化合物的构造式是(Ⅰ)还是(Ⅱ)？

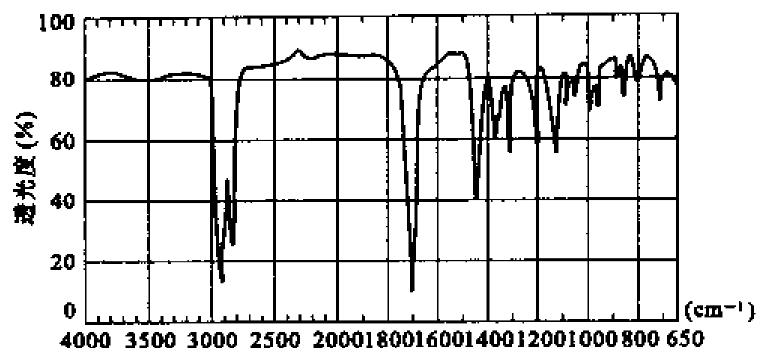


图 17.1 IR 谱(液膜)

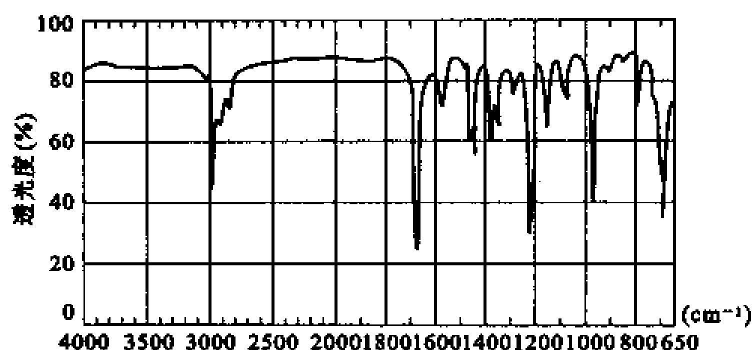
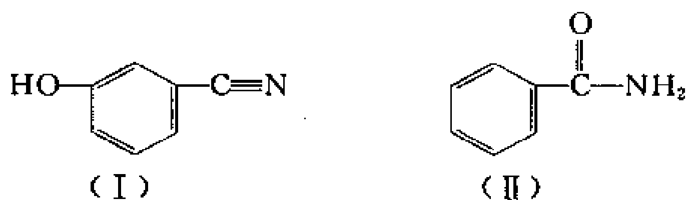


图 17.2 IR 谱(液膜)



【答】 在 IR 谱中：

$3100 \sim 3000\text{cm}^{-1}$ ╲ 苯环
$1600 \sim 1500\text{cm}^{-1}$ ╱

2300cm^{-1}　　C≡N

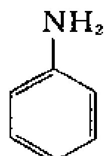
所以，此化合物的构造式是(Ⅰ)，不是(Ⅱ)。

17.11　某化合物 C_6H_7N 的 IR 谱有 3400cm^{-1}、3100cm^{-1}、1640cm^{-1}、1250cm^{-1} 以及 $650 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 吸收，试写出其构造式。

【答】 在 IR 谱中

3400cm^{-1}　　—NH_2

3100cm^{-1} ╲ 苯环
1640cm^{-1} ╱

∴化合物构造式为 

1250cm^{-1}　　C—N

$650 \sim 1000\text{cm}^{-1}$　　—NH

17.12 当用射频为 60MHz 的 NMR 谱仪时，测得的氢核 ^1H 对 TMS 的化学位移为 1（$\times10^{-6}$），问该氢核的共振频率与 TMS 的共振频率的差值是多少？

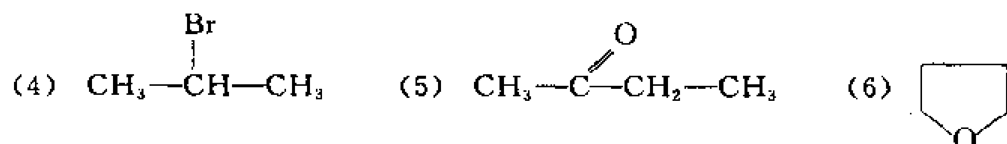
【答】 已知 $v_0=60MHz$，$\delta=1(\times10^{-6})$

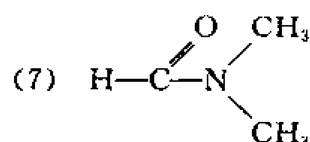
$\because \delta=\dfrac{\Delta v}{v_0}\times10^6=1(\times10^{-6})$

$\therefore \Delta v=v_0\times10^{-6}=60\times10^6\times10^{-6}=60(Hz)$

17.13 下列化合物中，有多少种不同类型的氢核（即不等性质子）？

(1) CH_3Br　　(2) CH_3CH_2Br　　(3) $CH_3CH_2CH_2Br$





【答】

(1) CH_3Br（1 种）　　(2) CH_3CH_2Br（2 种）

(3) $CH_3CH_2CH_2Br$（3 种）　　(4) $CH_3—CH(Br)—CH_3$（2 种）

(5) $CH_3—C(=O)—CH_2—CH_3$（3 种）　　(6) 四氢呋喃环（O）（2 种）

(7) $H—C(=O)—N(CH_3)_2$　（2 种）

17.14 下列化合物各有几组 ^1H-NMR 信号？每组信号的裂分数是多少？

(1) CH_3CH_2OH　　(2) CH_3OCH_3

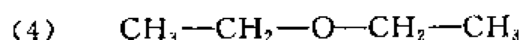
(3) $CH_3—CH—CH_2$（环氧，O 连接 CH 与 CH_2）　　(4) $CH_3—CH_2—O—CH_2CH_3$

(5) $CH_3—O—CH_2CH_2CH_3$　　(6) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

(7) $CH_3CH_2—C(=O)—H$　　(8) $CH_3—C(=O)—CH_3$

【答】

	(1) CH_3CH_2OH			(2) $CH_3—O—CH_3$		(3) $CH_3—CH—CH_2$（环氧）		
信号	①	②	③	①	①	①	②	③
裂分数	t	q	s	s		d	m	d
							$m=6$	

(4) 

信号 ① ② ② ①

裂分数 t q

(5) 

① ② ③ ④

s t m t

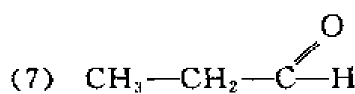
$m=6$

(6) 

信号 ① ② ③ ④ ⑤

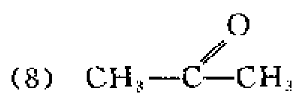
裂分数 t m_1 m_2 t s

$m_1=6$ $m_2=5$

(7) 

① ② ③

t q s

(8) 

① ①

s

其中，s—单峰；d—双峰；t—三重峰；q—四重峰；m—多重峰。

17.15 预测下列化合物的[1]H-NMR谱：

(1)  (2) 

【答】

化合物	[1]H-NMR信号	化学位移 ($\times10^{-6}$)	裂分数	梯高
(1) 	δ_{OCH_3}	3.3	s	3
	δ_{OCH_2}	3.2	q	2
	δ_{CH_3}	0.9	t	3
(2) 	δ_{CH_2Cl}	2.5	s	2
	δ_{OCH_3}	3.3	s	3

17.16 测定 $C_4H_8Br_2$ 的两种异构体的[1]H-NMR谱的结果如下：

(1) $\delta 1.70(\times10^{-6})(d)$ $\delta 4.40(\times10^{-6})(q)$ 梯高比＝3：1

(2) $\delta 1.20(\times10^{-6})(d)$ $\delta 2.30(\times10^{-6})(q)$ $\delta 3.50(\times10^{-6})(t)$ $\delta 4.20(\times10^{-6})(m)$

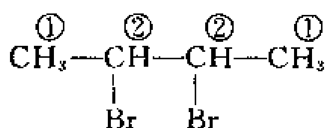
梯高比＝3：2：2：1

试写出各自的构造式。

【答】

(1) ① $\delta 1.70(\times10^{-6})(d)$ 3

② $\delta 4.40(\times10^{-6})(q)$ 1



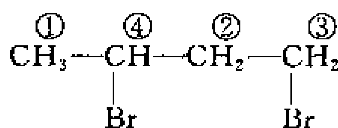
(2) ① $\delta 1.20(\times10^{-6})(d)$ 3

② $\delta 2.30(\times10^{-6})(q)$ 2

③ $\delta 3.50(\times10^{-6})(t)$ 2

④ $\delta 4.20(\times10^{-6})(m)$ 1

$m=6$



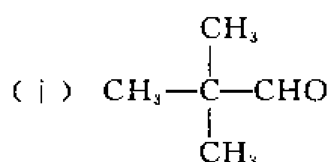
17.17 下列[1]H-NMR 谱数据与 $C_5H_{10}O$ 的哪个异构体相对应？

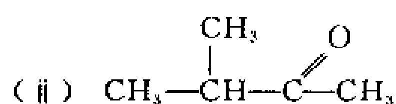
(1) $\delta 1.02(\times10^{-6})(d)$ $\delta 2.13(\times10^{-6})(s)$ $\delta 2.22(\times10^{-6})(m)$

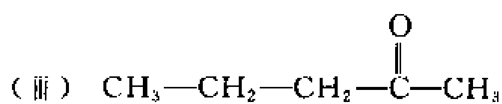
(2) $\delta 1.05(\times10^{-6})(t)$ $\delta 2.47(\times10^{-6})(q)$

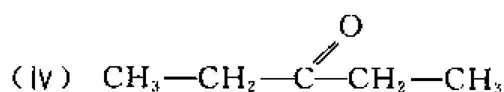
(3) 2个单峰

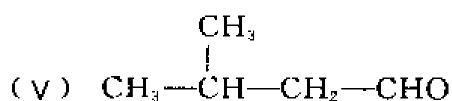
$C_5H_{10}O$ 的异构体如下：











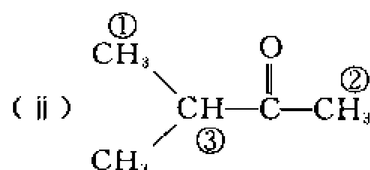
【答】

(1) ① $\delta 1.02(\times 10^{-6})(d)$

② $\delta 2.13(\times 10^{-6})(s)$

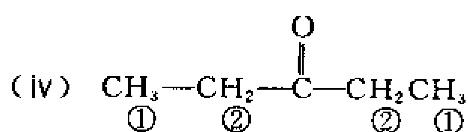
③ $\delta 2.22(\times 10^{-6})(m)$

$m=7$

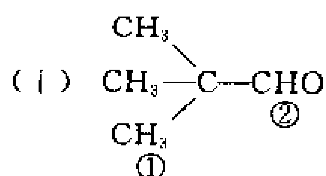


(2) ① $\delta 1.05(\times 10^{-6})(t)$

② $\delta 2.47(\times 10^{-6})(q)$



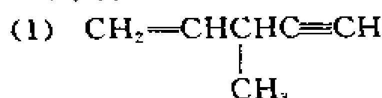
(3) 2 个单峰

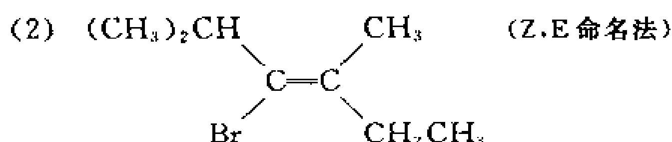


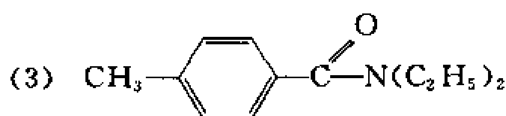
3 近4年大学本科部分专业《有机化学》(少学时)试题及解答

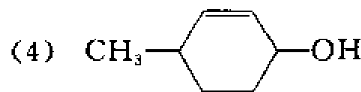
【试题1】

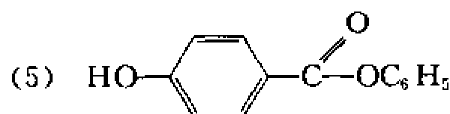
一、命名或写出下列各化合物的构造式：

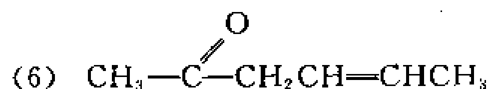
(1) 

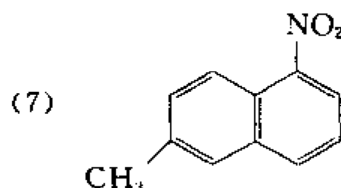
(2)  (Z,E命名法)

(3) 

(4) 

(5) 

(6) 

(7) 

(8) 顺-1-甲基-3-异丙基环己烷最稳定的构象式

(9) 3-(间氯苯基)丁醛

(10) (S)-2-甲基-1,2-二氯丁烷的费歇尔投影式

二、按要求回答下列问题：

(1) 2% $AgNO_3$ 的乙醇溶液中溴代烃反应活性的大小：

(A) 3-溴丙烯　(B) 溴乙烯　(C) 1-溴丁烷　(D) 2-溴丁烷

(2) 比较碱性的强弱：



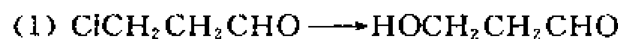
(3) 比较进行硝化反应活性的大小：

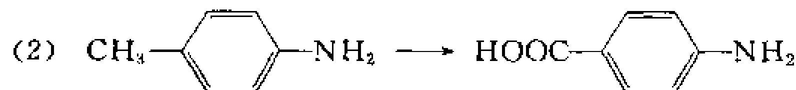


(4) 比较与HCN加成反应的活性大小：

(A) CH_3CHO　(B) CH_3COCH_3　(C) $ClCH_2CHO$　(D) $CH_3CH_2COCH_2CH_3$

三、完成下列反应时什么基团要保护？为什么要保护？如何保护？写出有关的反应式。

(1) 

(2) 

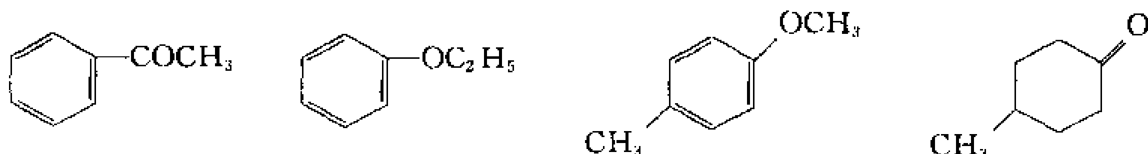
四、3-甲基戊烷在光照下进行氯化反应：

(1) 写出可能生成的一元氯化物的构造式。

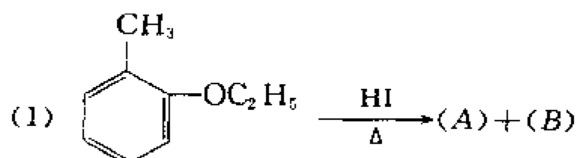
(2) 用" * "标出一元氯化物中的手性碳原子。

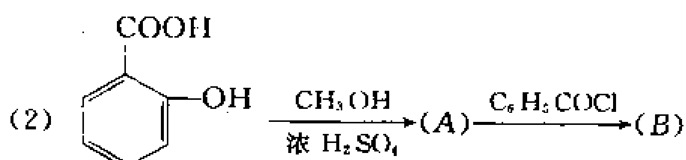
(3) 用费歇尔投影式表示含一个手性碳原子的一元氯化物的对映体，并用 R、S 标记法标定其构型。

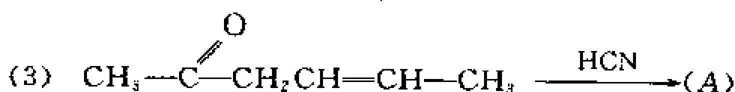
五、用简便的化学方法区别下列各化合物：

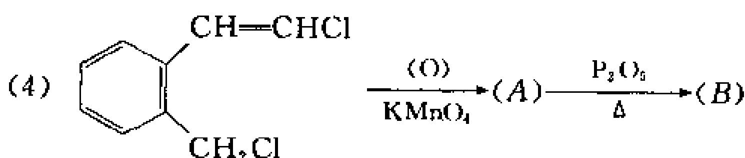


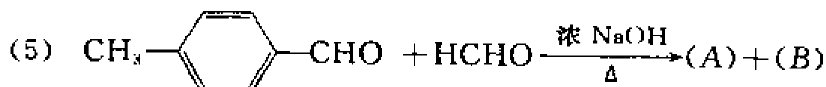
六、写出下列各反应的主要产物：

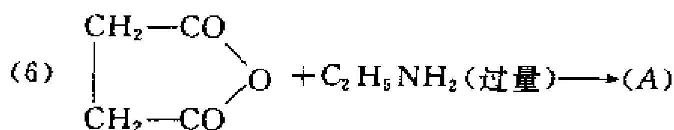
(1) 

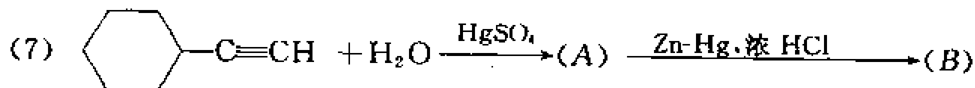
(2) 

(3) 

(4) 

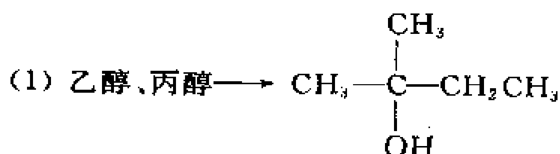
(5) 

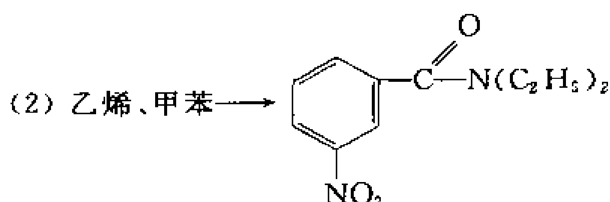
(6) 

(7) 

七、苯甲醛和乙醛的混合物在稀 NaOH 溶液中加热，往往得到两种不饱和醛的混合物。这是什么原因？并写出有关的反应式。

八、用指定原料合成下列各化合物（无机试剂任选）：

(1) 

(2) 乙烯、甲苯——→ 

九、分子式为 $C_6H_{12}O$ 的化合物(*A*),能与 2,4-二硝基苯肼作用生成黄色沉淀,也能发生碘仿反应。(*A*)经催化加氢还原得分子式为 $C_6H_{14}O$ 的化合物(*B*),(*B*)与金属钠作用放出氢气,(*B*)经浓硫酸脱水生成分子式为 C_6H_{12} 的化合物(*C*),(*C*)能使溴水褪色,(*C*)与酸性高锰酸钾溶液作用得 1mol 乙酸和 1mol 2-甲基丙酸。试推出化合物(*A*)、(*B*)、(*C*)的构造式。

【参考答案】

一、

(1) 3-甲基-1-戊烯-4-炔

(2) (Z)-2,4-二甲基-3-溴-3-己烯

(3) N,N-二乙基对甲苯甲酰胺

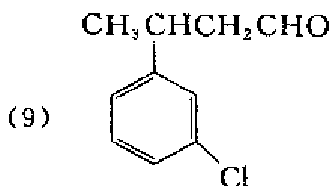
(4) 4-甲基-2-环己烯-1-醇

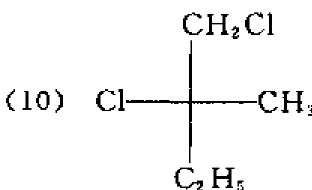
(5) 对羟基苯甲酸苯酯

(6) 4-己烯-2-酮

(7) 5-硝基-2-甲基萘

(8) 

(9) 

(10) 

二、

(1) (*A*)>(*D*)>(*C*)>(*B*)

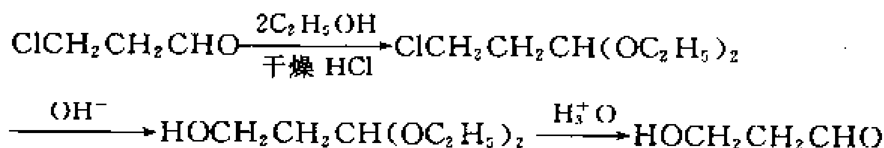
(2) (*A*)>(*C*)>(*B*)>(*D*)

(3) (*B*)>(*D*)>(*A*)>(*C*)

(4) (*C*)>(*A*)>(*B*)>(*D*)

三、

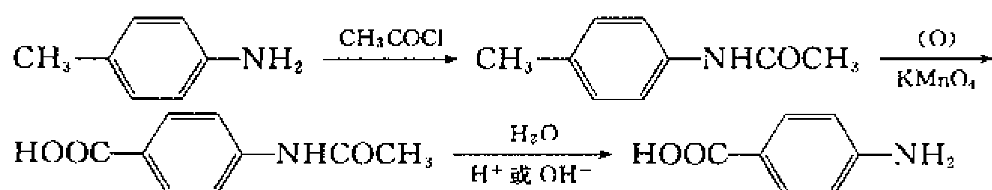
(1) —Cl 变为 —OH ,一般是在稀碱水溶液中反应,这种条件含有 α-H 的醛会发生羟醛缩合反应,所以在反应前先把醛基转变成缩醛保护起来,缩醛在碱性介质中稳定,当 —Cl 碱性水解生成 —OH 后,再在酸性水溶液中使缩醛水解恢复醛基。



$$ClCH_2CH_2CHO \xrightarrow[\text{干燥 HCl}]{2C_2H_5OH} ClCH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2$$

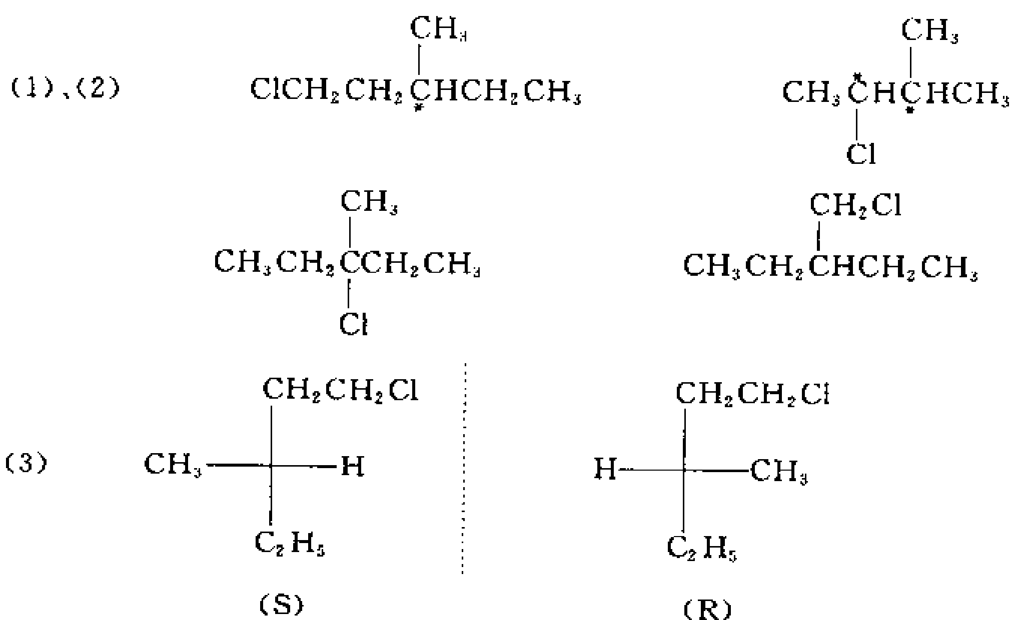
$$\xrightarrow{OH^-} HOCH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{H_3^+O} HOCH_2CH_2CHO$$

(2) —CH_3 变为 —COOH ,一般是用氧化方法,但 —NH_2 易氧化,因此在氧化前先通过酰基化反应把 —NH_2 保护起来。当 —CH_3 氧化成 —COOH 后,再在酸性或碱性介质中水解,这时酰胺基又恢复成 —NH_2 。



四、

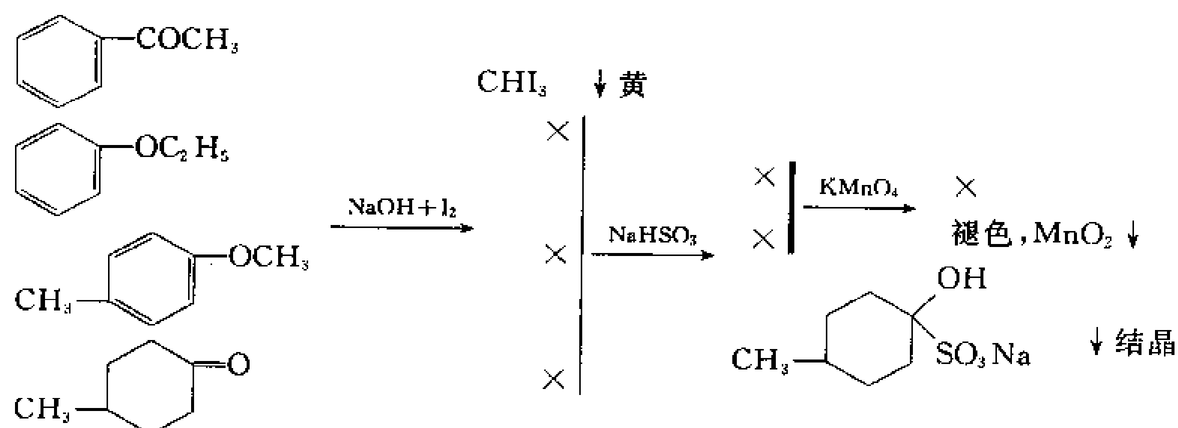
(1)、(2)



(3)

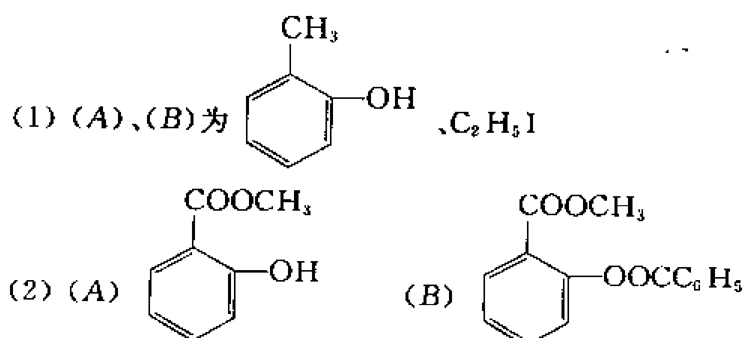
(S)　　　　(R)

五、

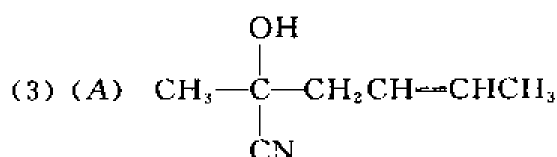


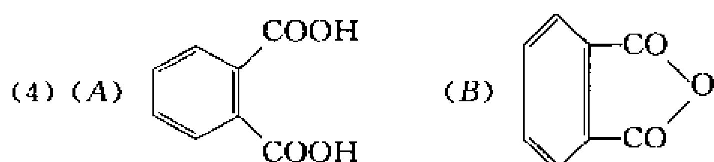
六、

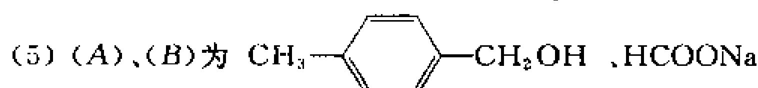
(1) (*A*)、(*B*)为



(2) (*A*)　　　(*B*)





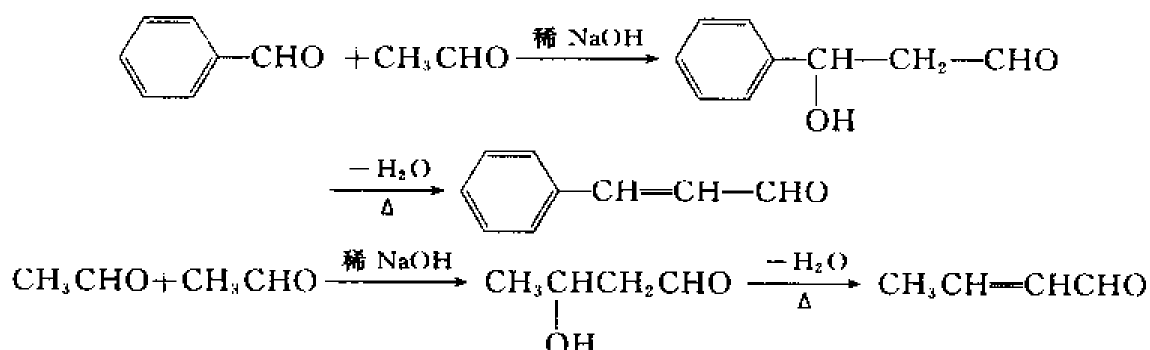




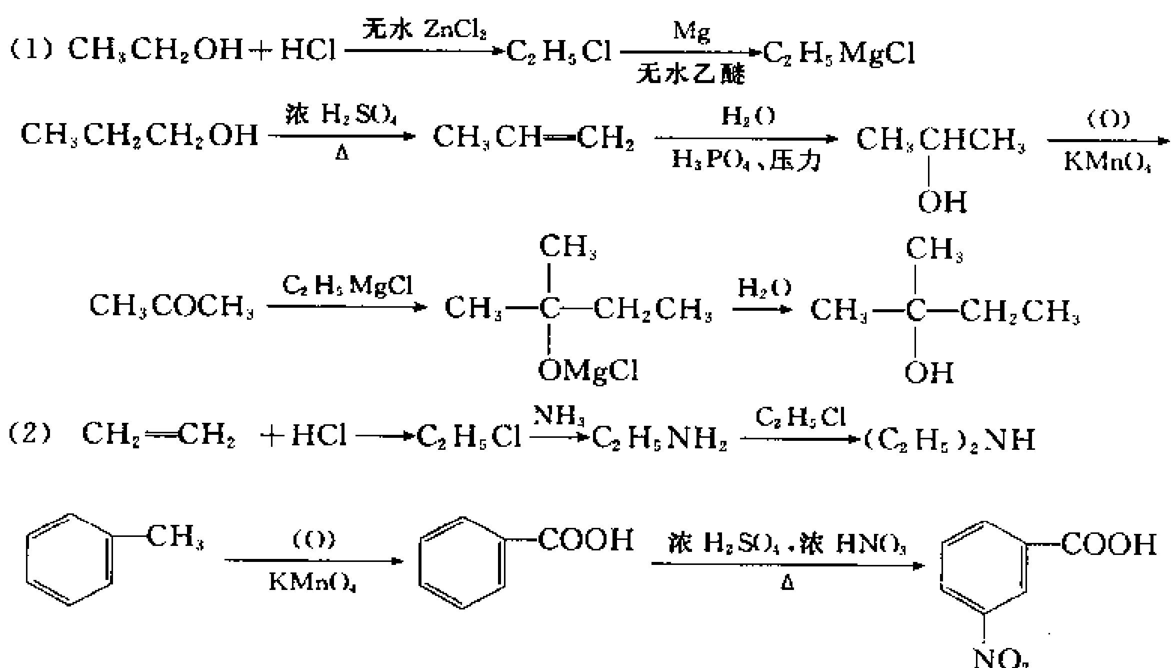


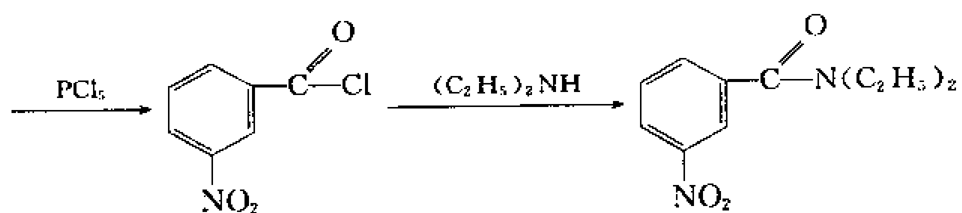
七、

在稀碱溶液中，苯甲醛和乙醛之间发生交叉羟醛缩合反应、乙醛分子间发生羟醛缩合反应的结果。



八、





九、

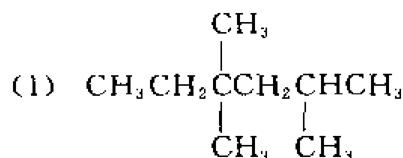
(A) $CH_3\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}HCH_2COCH_3$

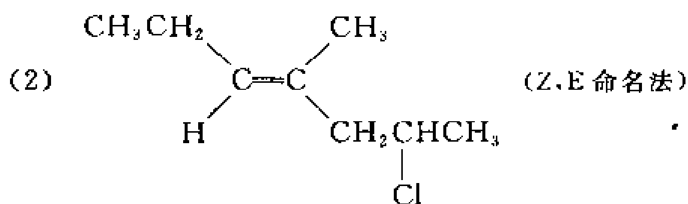
(B) $CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2\underset{OH}{\underset{|}{C}}HCH_3$

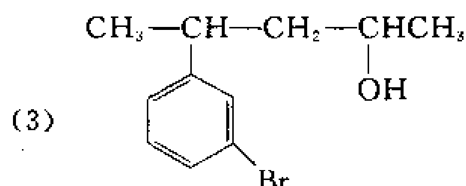
(C) $CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH{=}CHCH_3$

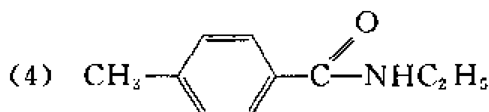
【试题 2】

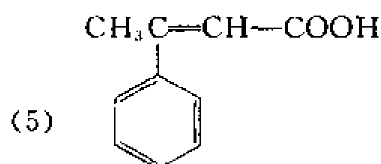
一、命名或写出下列各化合物的构造式：

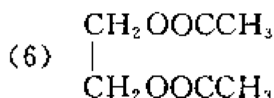
(1) 

(2)  (Z、E 命名法)

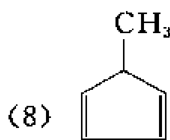
(3) 

(4) 

(5) 

(6) 

(7) 

(8) 

(9) 邻苯二甲酸酐　　(10) 苄基氯

二、填空

(1) S_N1 反应的特点是________________________。

(2) 能够与 $NaHSO_3$ 顺利加成的酮，其构造必须是________________________。

(3) 第一类(邻、对位)定位基的结构和性质的特征是________________________。

三、回答下列问题：

(1) 用化学键的杂化理论解释乙炔的氢原子比乙烯、乙烷的氢原子都活泼，并且具有一定的酸性。

(2) 用学过的有机化学理论解释 2-戊烯与 HCl 加成时得到的主要产物是 2-氯戊烷。

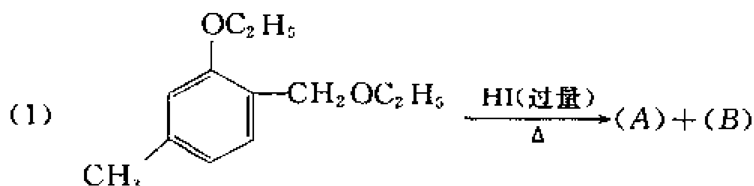
四、用简便的化学方法把乙苯、苯乙炔、对甲苯酚和苯甲酸从混合物中分离出来。

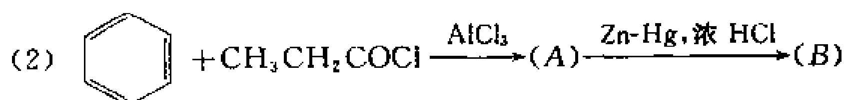
五、写出下列各反应式：

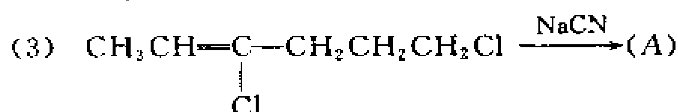
(1) 乙醛＋甲醛(过量)、稀 NaOH 溶液；

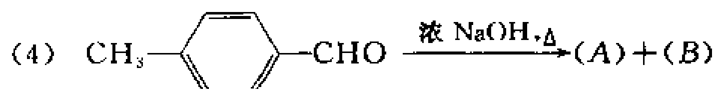
(2) N-甲基苯胺＋乙酰氯。

六、写出下列各反应的主要产物：

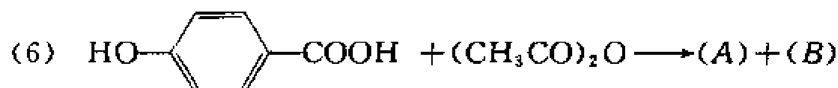
(1) 



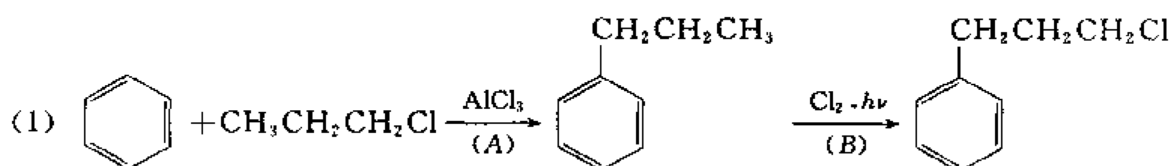


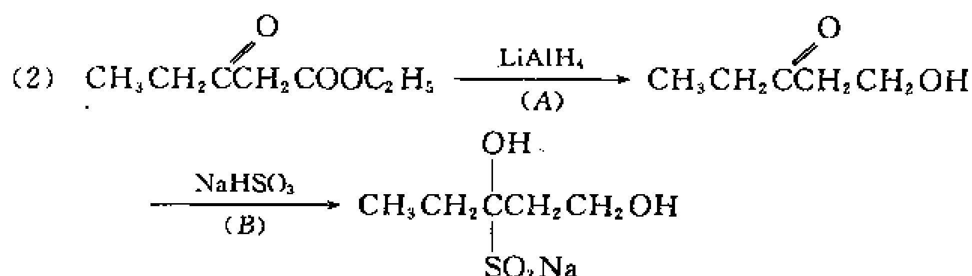


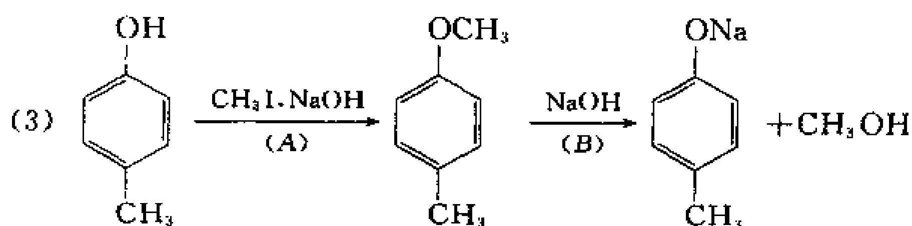




七、指出下列反应中的错误之处，并简要说明原因。

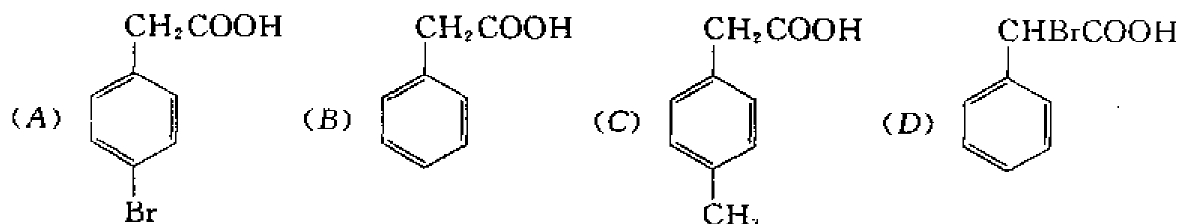






八、按要求回答下列问题：

(1) 比较下列化合物的酸性大小：



(2) 比较下列碳正离子的稳定性高低：

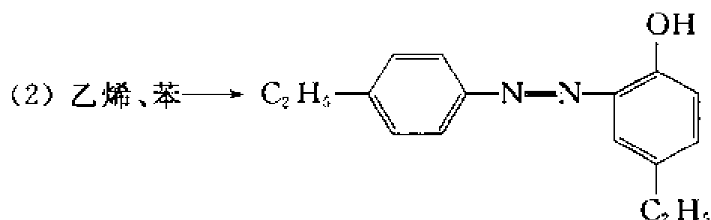


(3) C_6H_5—CH═CHCH$_3$ 在过氧化物存在下与 HBr 反应，主要产物是什么？为什么？

九、从指定原料出发合成下列化合物(无机试剂任选):

(1) 乙醇──→正丁醇

(2) 乙烯、苯──→



十、某化合物(甲)分子式为 $C_5H_{12}O$,氧化后得分子式为 $C_5H_{10}O$ 的化合物(乙),(乙)能和苯肼反应,并在与碘的碱溶液共热时有黄色沉淀生成。(甲)和浓硫酸共热得分子式为 C_5H_{10} 的化合物(丙),(丙)与酸性高锰酸钾溶液作用生成丙酮和乙酸。据此,推出化合物(甲)、(乙)、(丙)的构造式。

【参考答案】

一、

(1) 2,4,4-三甲基己烷

(2) (E)-4-甲基-6-氯-3-庚烯

(3) 4-(间溴苯基)-2-戊醇

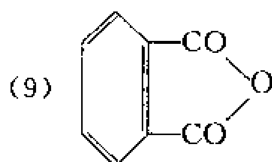
(4) N-乙基对甲苯甲酰胺

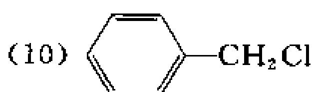
(5) 3-苯基-2-丁烯酸

(6) 乙二醇二乙酸酯

(7) 2-甲基-5-己烯醛

(8) 5-甲基-1,3-环戊二烯

(9) 

(10) 

二、

(1) 反应分步进行,反应速率仅取决于卤代烷的浓度,反应过程中有活性中间体生成。

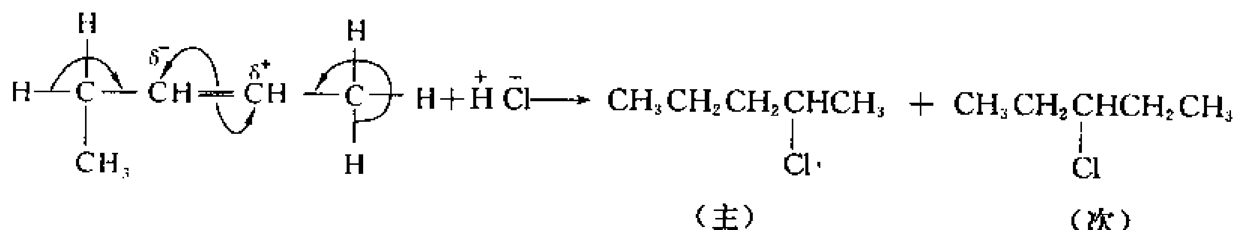
(2) 脂肪族甲基酮 R—$COCH_3$,8 个碳原子以下的环酮。

(3) 取代基与苯环相连的碳原子上一般只有单键或带负电荷,使新进入的基团主要进入邻位和对位,同时使苯环活化(卤素除外)。

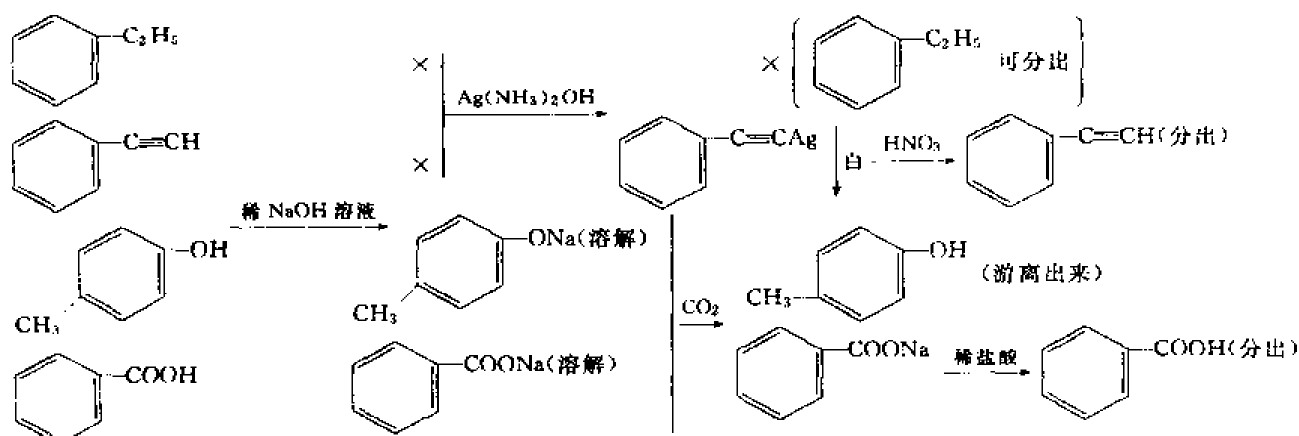
三、

(1) 乙炔中碳原子的 sp 杂化与乙烷、乙烯中碳的 sp^3、sp^2 杂化相比较 s 成分增加,碳的共价半径较短,电负性较大(sp、sp^2、sp^3 杂化碳原子电负性分别为 2.75、2.62 和 2.50),C—H 键的极性增加,致使均裂受阻,容易发生异裂而呈现一定的酸性。

(2) 2-戊烯分子中同时存在甲基和乙基的诱导效应和 σ,π 共轭效应,并且 σ,π 共轭效应大于诱导效应,综合结果有 3 个 C—Hσ 键的 —CH_3 推电子能力大于只有 2 个 C—Hσ 键的 —CH_2CH_3 。



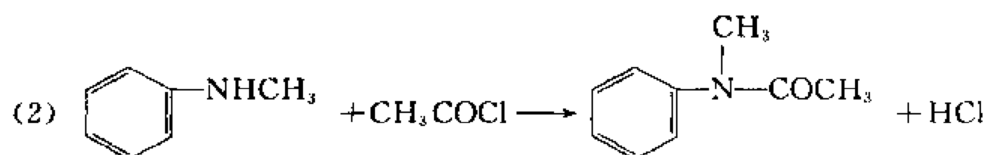
四、



五、

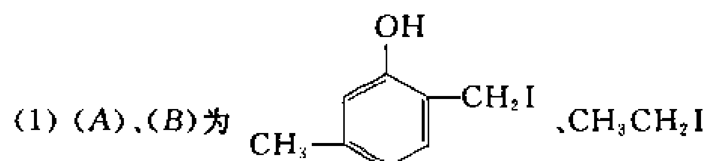


(1) $CH_3CHO+3HCHO \xrightarrow{\text{稀 NaOH}} (HOCH_2)_3C—CHO$



(2) $NHCH_3$ $+CH_3COCl \longrightarrow$ N—$COCH_3$ (CH_3) $+HCl$

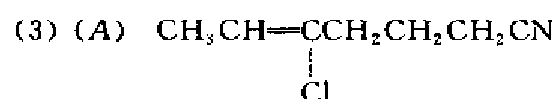
六、



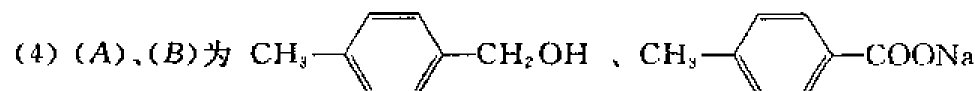
(1) (*A*)、(*B*)为 (OH, CH_2I, CH_3) 、CH_3CH_2I



(2) (*A*) $COCH_2CH_3$ (*B*) $CH_2CH_2CH_3$



(3) (*A*) $CH_3CH=C(Cl)CH_2CH_2CH_2CN$



(4) (*A*)、(*B*)为 CH_3— —CH_2OH 、CH_3— —COONa

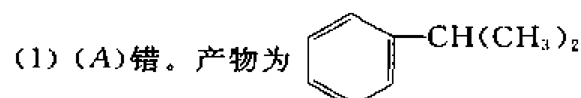


(5) (*A*)、(*B*)为 CH_3COOH,$2CO_2$

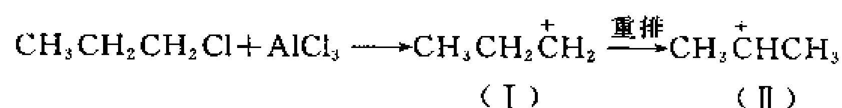


(6) (*A*)、(*B*)为 CH_3COO— —COOH ,CH_3COOH

七、



(1) (*A*)错。产物为 $CH(CH_3)_2$



$$CH_3CH_2CH_2Cl+AlCl_3 \longrightarrow \underset{(\text{I})}{CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2} \xrightarrow{\text{重排}} \underset{(\text{II})}{CH_3\overset{+}{C}HCH_3}$$

中间物碳正离子的稳定性(Ⅱ)>(Ⅰ),反应通过(Ⅱ)途径进行。

(B) 错。产物为 C_6H_5—$\underset{\displaystyle Cl}{CH}CH_2CH_3$ ，因为 α-H 比较活泼。

(2) (A) 错。产物为 $CH_3CH_2\underset{\displaystyle OH}{CH}CH_2CH_2OH$ ，$LiAlH_4$ 也能使 >C=O 还原成 >CHOH 。

(B) 错。空间阻碍大，不能顺利加 $NaHSO_3$。

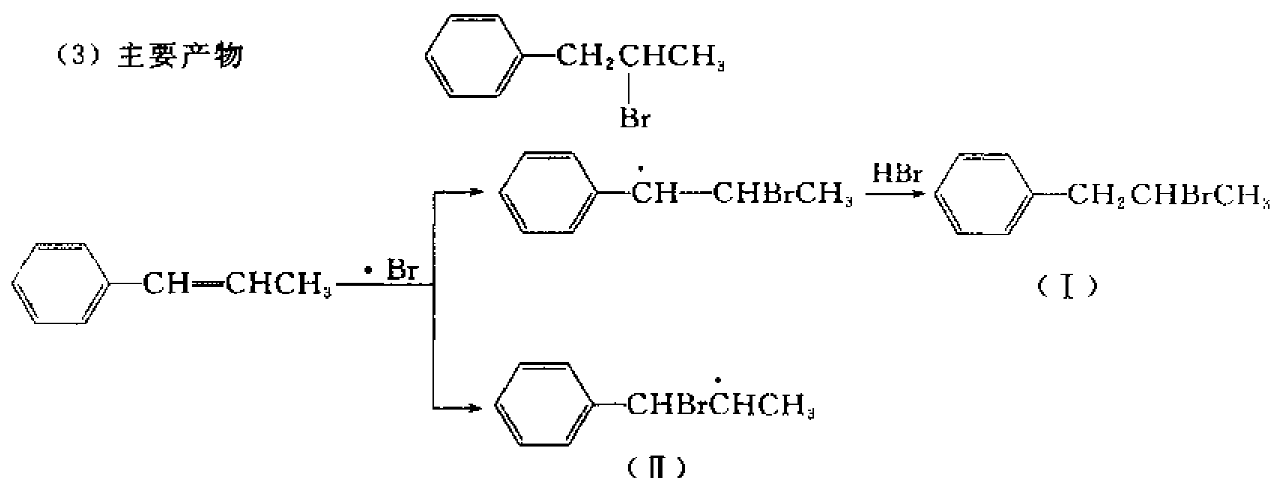
(3) (B)错，反应不能进行。

八、

(1) 酸性 (D)>(A)>(B)>(C)

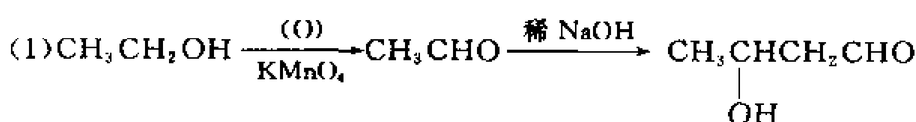
(2) 稳定性 (A)>(B)>(C)>(D)

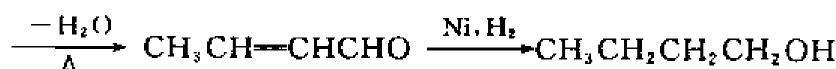
(3) 主要产物 C_6H_5—$CH_2\underset{\displaystyle Br}{CH}CH_3$

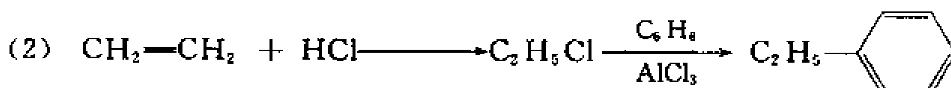


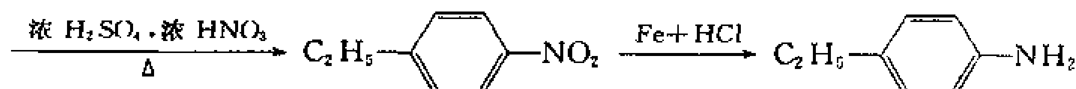
自由基的稳定性(Ⅰ)>(Ⅱ)，反应按(Ⅰ)途径进行。

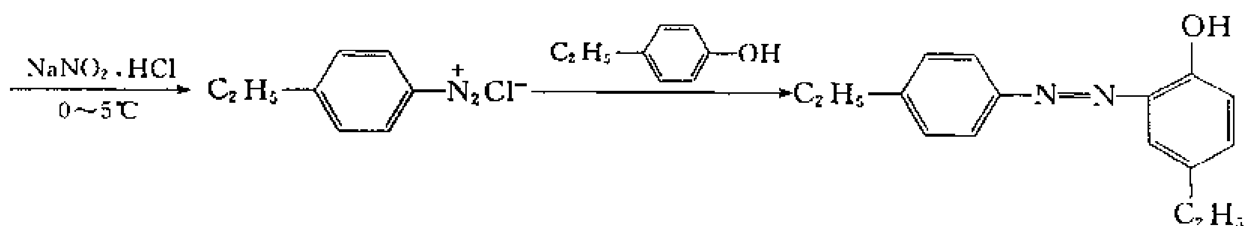
九、

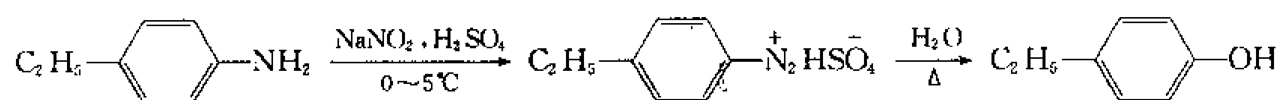




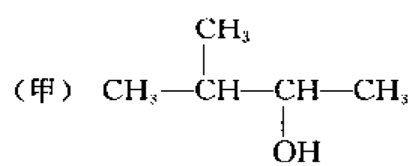


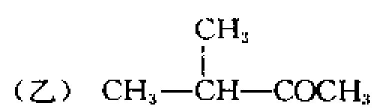


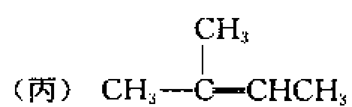




十、

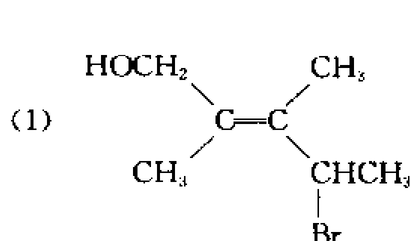
（甲）

（乙）

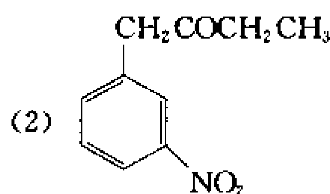
（丙）

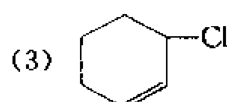
【试题 3】

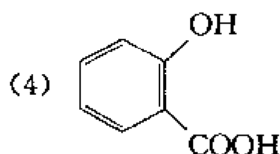
一、命名或写出下列各化合物的构造式：

(1) 

(Z,E 命名法)

(2) 

(3) 

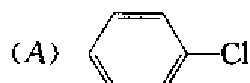
(4) 

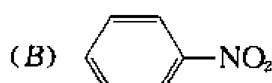
(5) (S)-3-氯-2-丁酮(透视式)　　(6) 1,2-二甲基环己烷最稳定的构象式

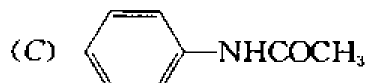
(7) 2-甲基-3-戊炔-1-醇　　(8) 乙酰乙酸乙酯

二、比较下列各组化合物的性质：

(1) 按硝化速率大小顺序：

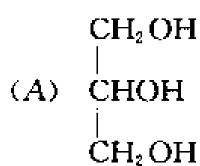
(A) 

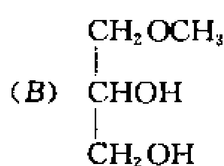
(B) 

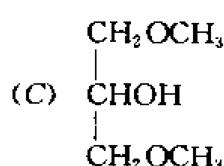
(C) 

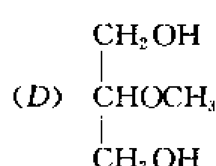
(D) 

(2) 按沸点高低顺序：

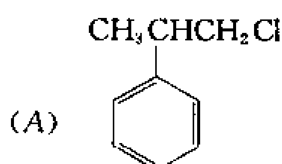
(A) 

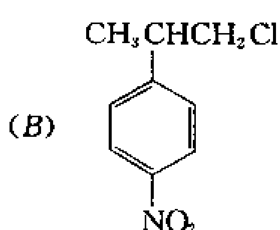
(B) 

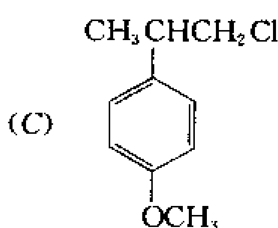
(C) 

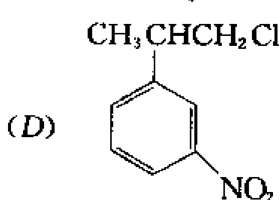
(D) 

(3) 按氯原子的活泼性大小顺序

(A) 

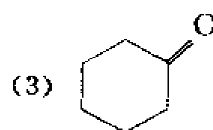
(B) 

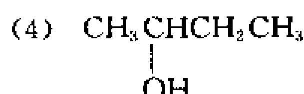
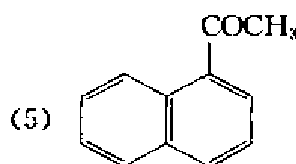
(C) 

(D) 

三、下列化合物中哪些能够与 $NaHSO_3$ 作用？哪些能够与 NaOI 作用生成碘仿？写出能够起反应的主要产物。



(3) 


(5) 

四、写出下列各反应式：

(1) 苯乙酮＋氯气，NaOH；

(2) 3-溴-1-戊烯＋NaOH 水溶液；

(3) 苯乙炔＋乙基溴化镁；

(4) 叔丁基氯＋乙醇钠；

(5) 苯甲醛＋丙醛，稀 NaOH 溶液，Δ。

五、请回答下列问题：

(1) 芳香族伯胺进行重氮化反应时，为什么要保持低温(0～5℃)和过量的强酸？

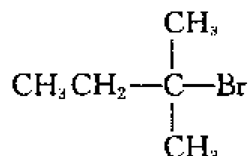
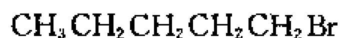
(2) 试解释五元杂环化合物芳香性顺序为什么是噻吩＞吡咯＞呋喃。

六、用化学方法区别下列各组化合物：

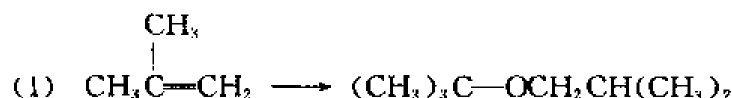
(1) 环己烷、环己酮、苯乙酮、乙烯基乙炔。

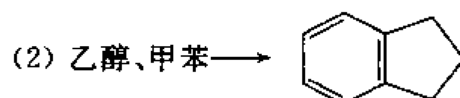
(2) 乙酰氯、乙酸乙酯、乙酰胺和乙酸。

七、比较下列化合物进行 S_N1 反应的速率，并简要说明理由。


八、从指定原料出发合成各化合物(无机试剂任选)





九、某化合物分子式为 $C_6H_{12}O$，能与 2,4-二硝基苯肼作用生成相应的腙，但不起银镜反应。该化合物在铂的催化下加氢则得到一种醇，此醇经过脱水、臭氧化、水解等反应后得到两种液体：其中之一既能起银镜反应，也能起碘仿反应；另一种能起碘仿反应，但不能使斐林试剂还原。据此，试推测该化合物的构造式。

【参考答案】

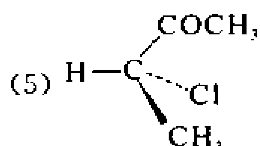
一、

(1) (E)-2,3-二甲基-4-溴-2-戊烯-1-醇

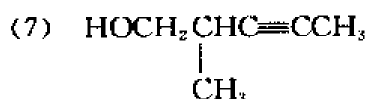
(2) 1-(间硝基苯基)-2-丁酮

(3) 3-氯-1-环己烯

(4) 邻羟基苯甲酸

(5) 

(6) 

(7) 

(8) 

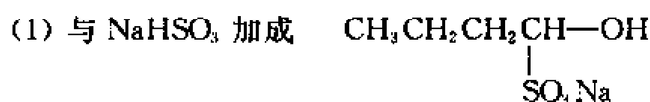
二、

(1) (*C*)>(*D*)>(*A*)>(*B*)

(2) (*A*)>(*D*)>(*B*)>(*C*)

(3) (*B*)>(*D*)>(*A*)>(*C*)

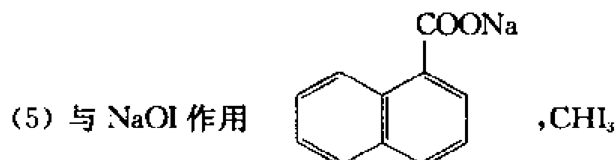
三、

(1) 

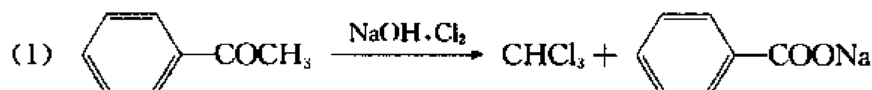
(2) 都不作用

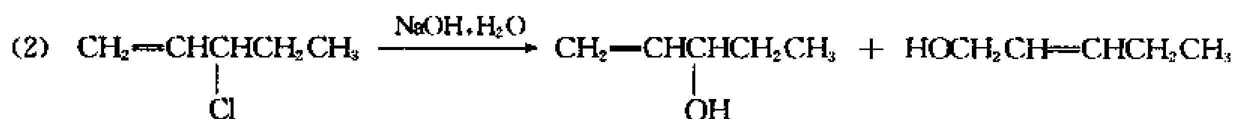
(3) 

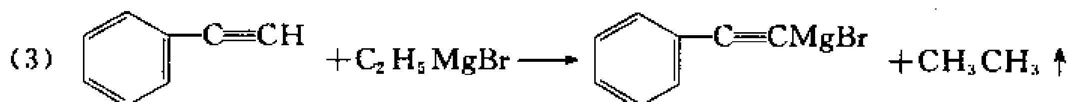
(4) 

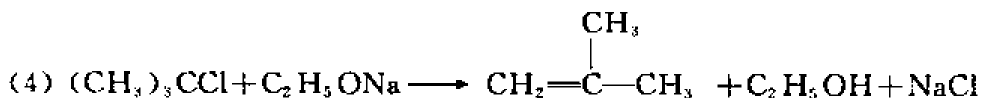
(5) 

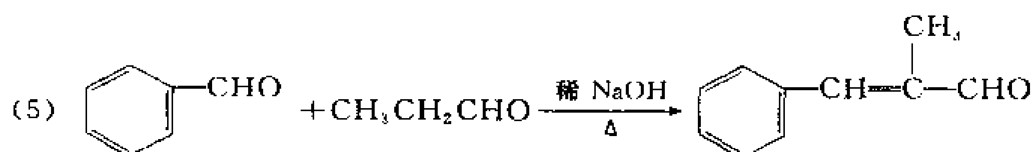
四、

(1) 

(2) 

(3) 

(4) 

(5) 

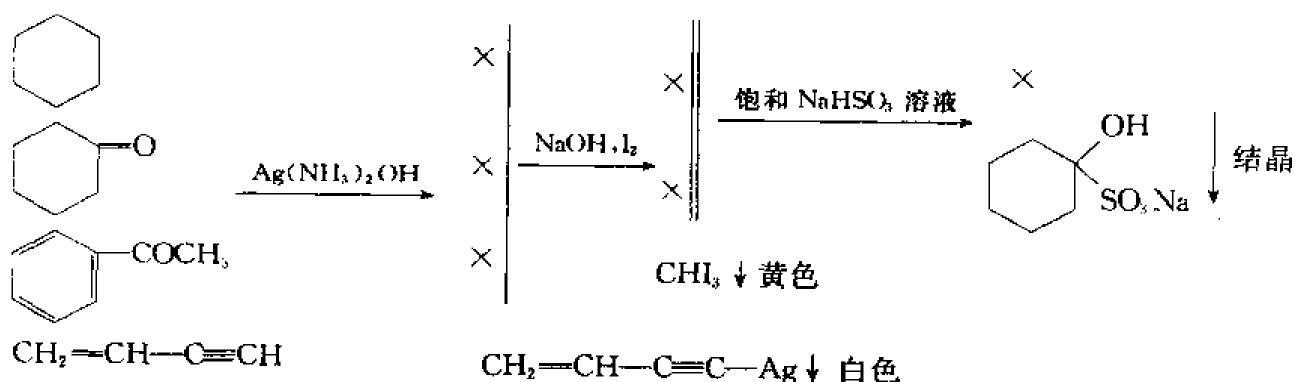
五、

(1) 保持低温(0～5℃)是防止生成的重氮盐发生分解；在过量强酸存在下，能使 $Ar-NH_2$ 转化成 $Ar-\overset{+}{N}H_3$，从而降低了与亲电试剂反应的活性，以防止重氮盐与未反应的芳胺发生偶联反应。

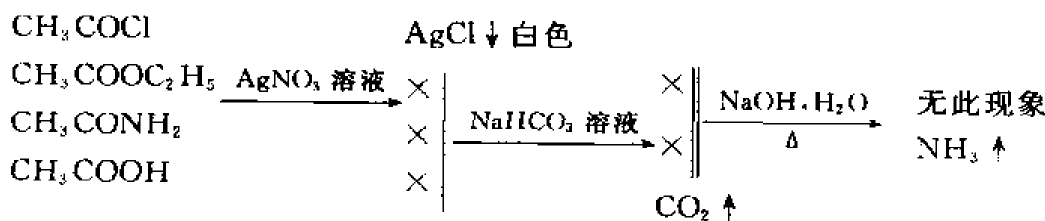
(2) 这些五元杂环化合物中杂原子的 p 轨道都参加了闭合共轭体系，而杂原子的电负性是 O>N>S，对环的供电子能力刚好相反，即杂原子的未共用电子对参与共轭体系的离域程度是 S>N>O，因此芳香性的顺序是噻吩>吡咯>呋喃。

六、

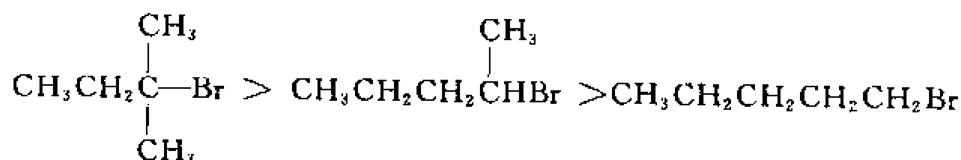
(1)



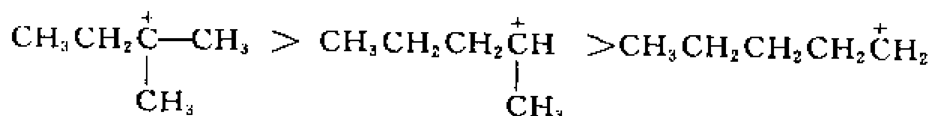
(2)



七、

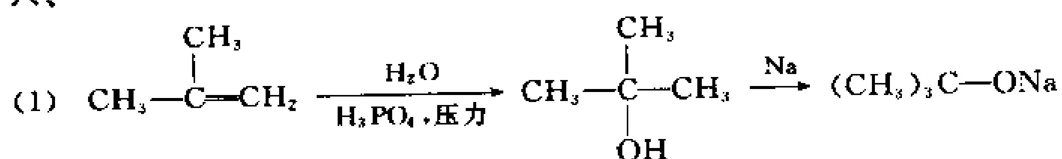


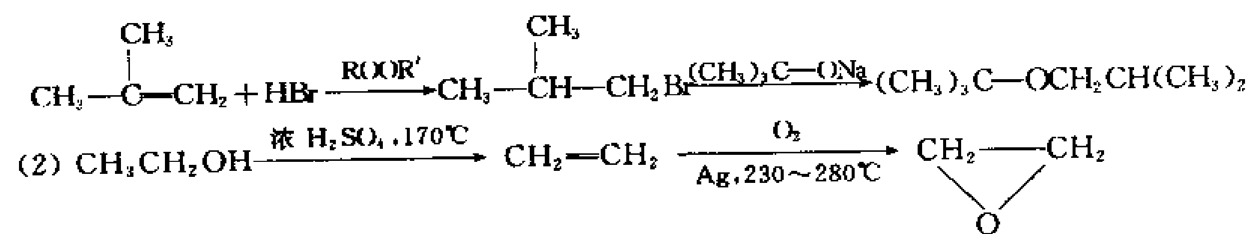
S_N1 反应是两步历程，整个反应速率取决于形成碳正离子的第一步，第一步形成的碳正离子稳定性是：

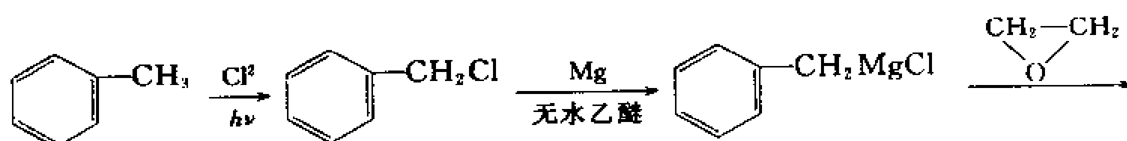


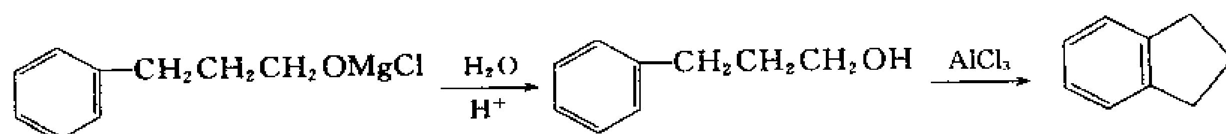
碳正离子越稳定能量越低，越容易生成，取代反应速率也就越快。

八、

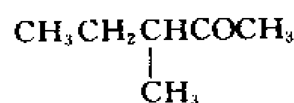








九、



【试题 4】

一、命名或写出下列各化合物的构造式，原名若有错误请更正。

(1) $C_6H_5CH_2COCH_2CH_2C_6H_5$

(2) $CH_3CH_2C(=O)—NHCH_3$

(3) $CH_3C(CH_3)=CHCH(OH)CH_3$

(4) $CH_3—C_6H_4—N_2^+Cl^-$（对位）

(5) 2-甲基-4-乙基-5-己酮

(6) 3,6-二甲基-1,3-环己二烯

(7) α-萘乙酸

(8) (E)-3-甲基-2-氯-2-戊烯

二、写出下列各反应的产物

(1) 邻位 CH_2Cl、$CH=CHCl$ 取代苯 $\xrightarrow{NaCN}(A)$

(2) $CH_3CH(Br)CH=CHCH_2CH(CH_3)_2 \xrightarrow{NaOH,H_2O}(A)+(B)$

(3) $CH_3COCH_2CH_2CHO \xrightarrow{NaOH,I_2}(A)+(B)$

(4) $CH_3NH—C_6H_4—COOH$（对位）$\xrightarrow{CH_3COCl}(A)\xrightarrow{\text{环氧乙烷 } CH_2—CH_2(O)}(B)$

(5) 2,3-吡啶二甲酸（COOH 位于 2、3 位）$\xrightarrow{\Delta}(A)+(B)$

(6) 苯 $+CH_3CH_2COCl \xrightarrow{AlCl_3}(A)\xrightarrow[\text{浓 }HCl]{Zn-Hg}(B)$

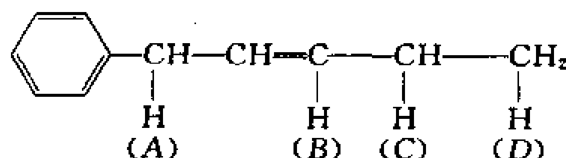
三、解释下列实验事实：

(1) 碱性：脂肪胺＞氨＞芳香胺

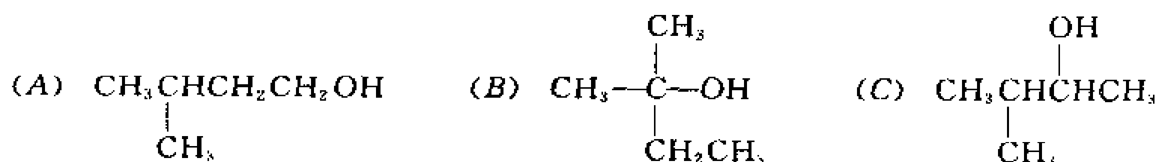
(2) 在三种一元硝基苯酚中，只有邻硝基苯酚可以随水蒸气挥发。

四、比较下列各组化合物在指定反应中的相对反应活性大小，并写出反应物。

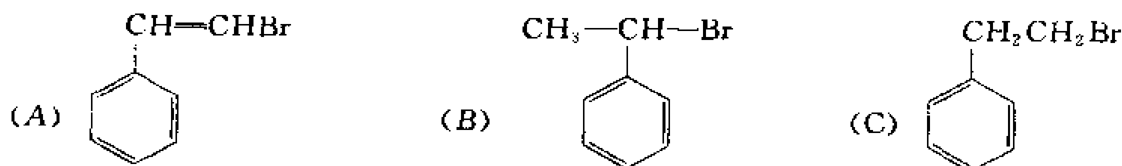
(1) 在光照溴代反应中哪个氢原子活性最大？



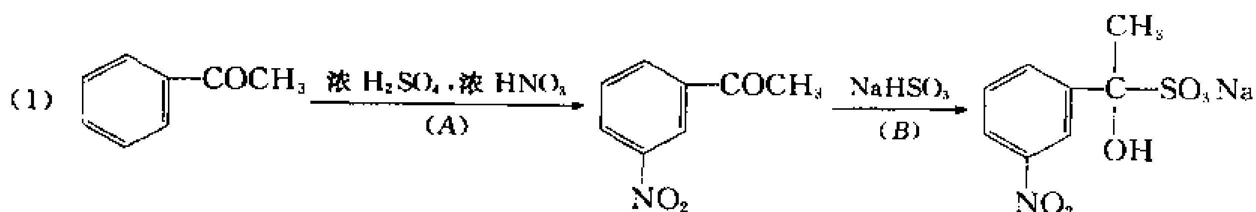
(2) 在酸催化下的脱水易难顺序：

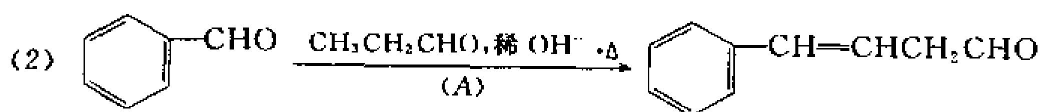


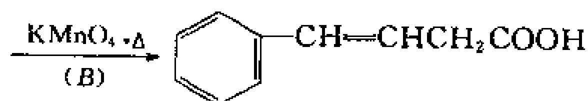
(3) 与 $AgNO_3$ 乙醇溶液反应活性：

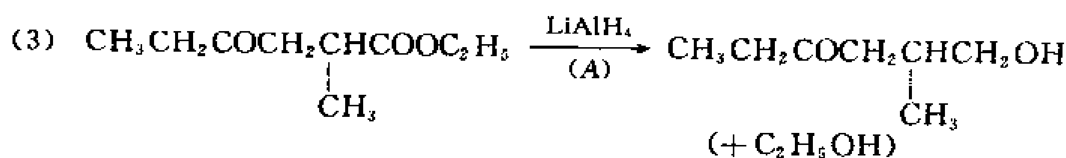


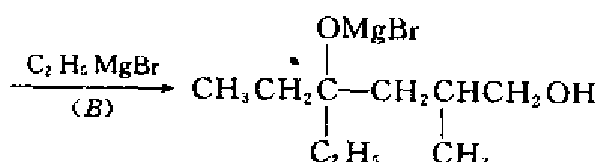
五、指出下列反应的错误之处，并简要说明理由：



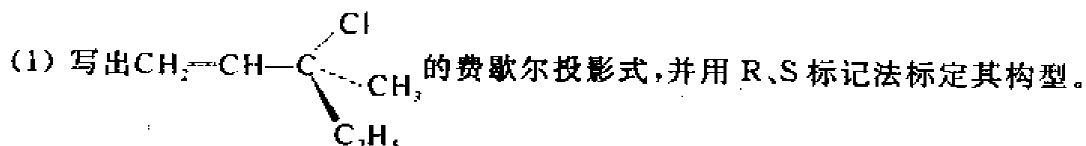








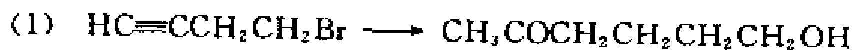
六、解答下列问题：

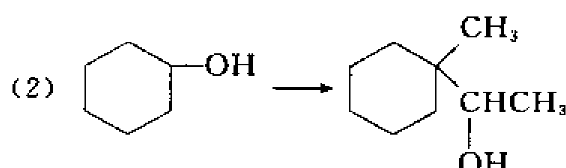


(2) 写出顺-1-乙基-4-叔丁基环己烷最稳定的构象式。

七、设计用化学方法分离邻甲苯酚、邻甲苯胺、苯甲酸和苯甲醛混合物的步骤。

八、选用必要的试剂完成下列转化：



(2) 

九、分子式为 $C_6H_{14}O$ 的化合物(*A*)，在 300℃ 通过铜催化剂得到分子式为 $C_6H_{12}O$ 的化合物(*B*)，(*B*)与 $NaHSO_3$ 作用生成白色晶体，但不与托伦试剂反应。(*A*)与浓 H_2SO_4 共热生成分子式为 C_6H_{12} 的化合物(*C*)，(*C*)用酸性 $KMnO_4$ 溶液氧化，得到丁酮和另一酸性化合物。据此推出化合物(*A*)、(*B*)、(*C*)的构造式。

【参考答案】

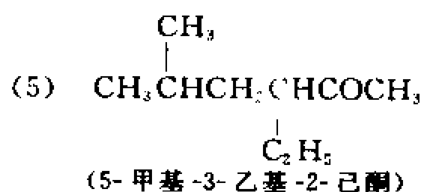
一、

(1) 1,4-二苯基-2-丁酮

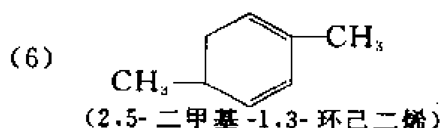
(2) N-甲基丙酰胺

(3) 4-甲基-3-戊烯-2-醇

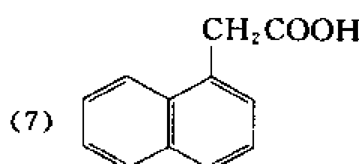
(4) 氯化重氮对甲苯(重氮对甲苯盐酸盐)

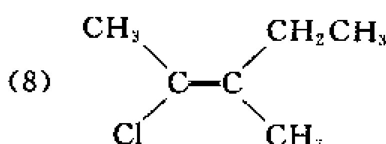
(5) 

(5-甲基-3-乙基-2-己酮)

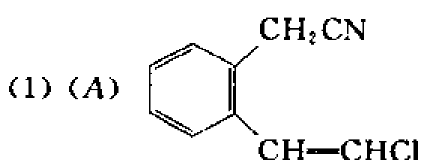
(6) 

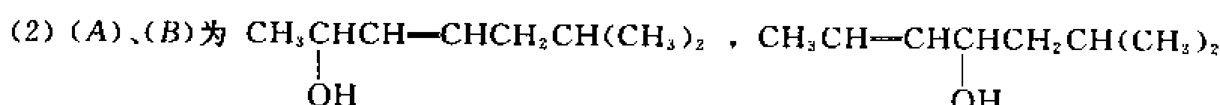
(2,5-二甲基-1,3-环己二烯)

(7) 

(8) 

二、

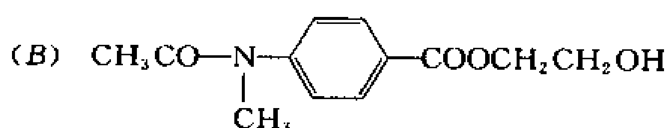
(1) (*A*) 

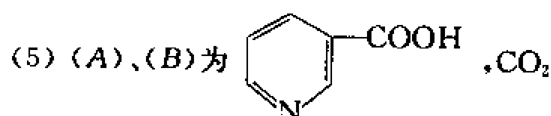
(2) (*A*)、(*B*)为 

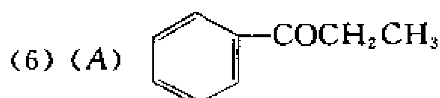
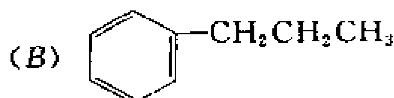
(3) (*A*)、(*B*)为 CHI_3、$NaOOCCH_2CH_2COONa$



(4) (*A*) 

(*B*) 

(5) (*A*)、(*B*)为  ,CO_2

(6) (*A*) 　(*B*) 

三、

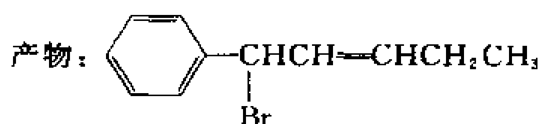
(1) 脂肪胺的烷基是推电子基团，能增加氮上电子密度，从而增强了它对质子的吸引力，故脂肪胺的碱性大于氨。

芳香胺（如苯胺）中氨基氮原子上的未共用电子对与苯环的 π 电子形成 p,π 共轭体系，使氮原子上的电子部分地移向苯环，从而降低了氮原子上的电子云密度，与质子的结合能力降低，即碱性降低，它的碱性小于氨。

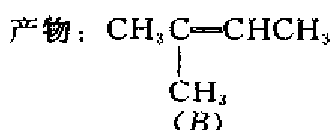
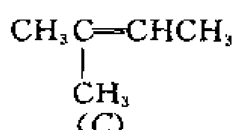
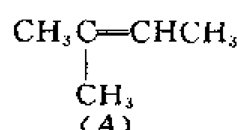
(2) 邻硝基苯酚可通过分子内氢键生成螯合物，在溶液中以单分子状态存在，沸点较低，能随水蒸气挥发出来。

四、

(1) (*A*)的氢原子活性最大

产物：

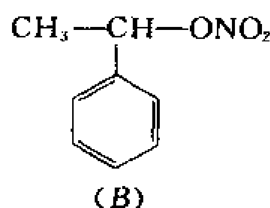
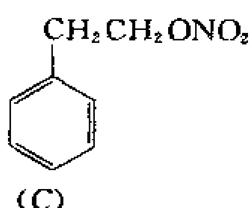
(2) (*B*)>(*C*)>(*A*)

产物：　　

（碳正离子重排形成的产物）

(3)(*B*)>(*C*)>(*A*)

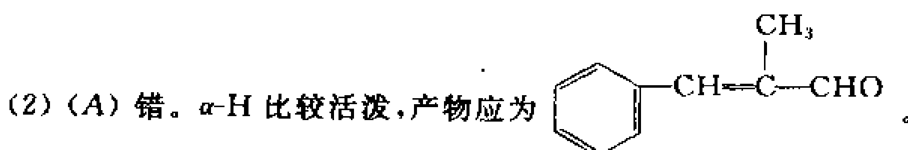
产物：

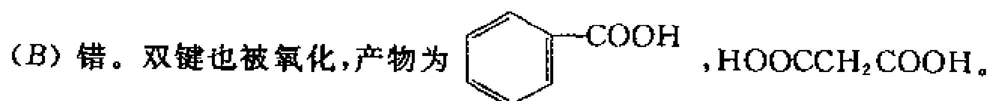
(*B*)　(*C*)　(*A*)不反应

五、

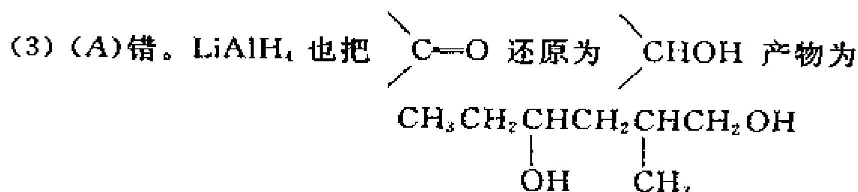
(1) (*B*)错。反应不能进行。



(2) (*A*) 错。α-H 比较活泼，产物应为

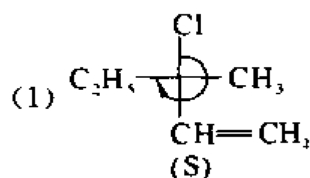
(*B*) 错。双键也被氧化，产物为  ，$HOOCCH_2COOH$。

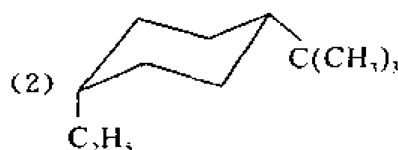
(3) (*A*)错。$LiAlH_4$ 也把 >C=O 还原为 >CHOH 产物为



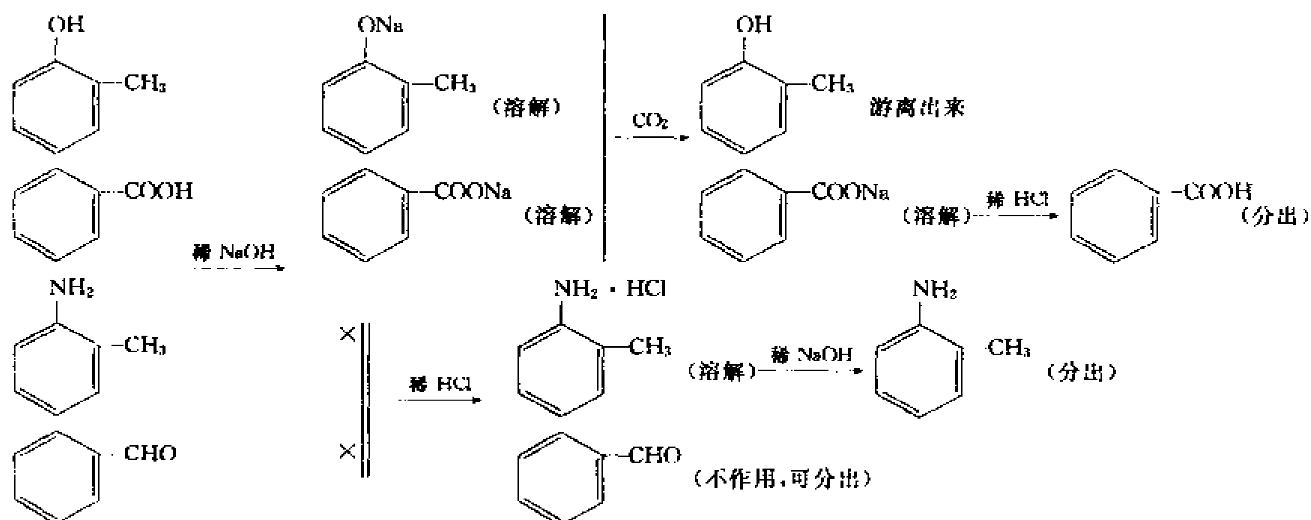
(*B*) 错。反应物有 —OH ，会分解 C_2H_5MgBr，不能得到预期的产物。

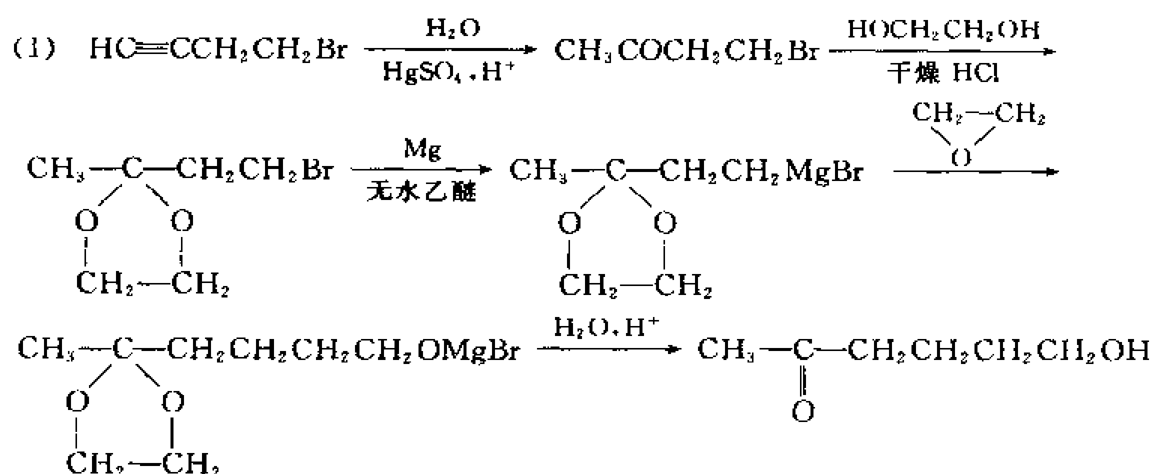
六、

(1) 

(2) 

七、



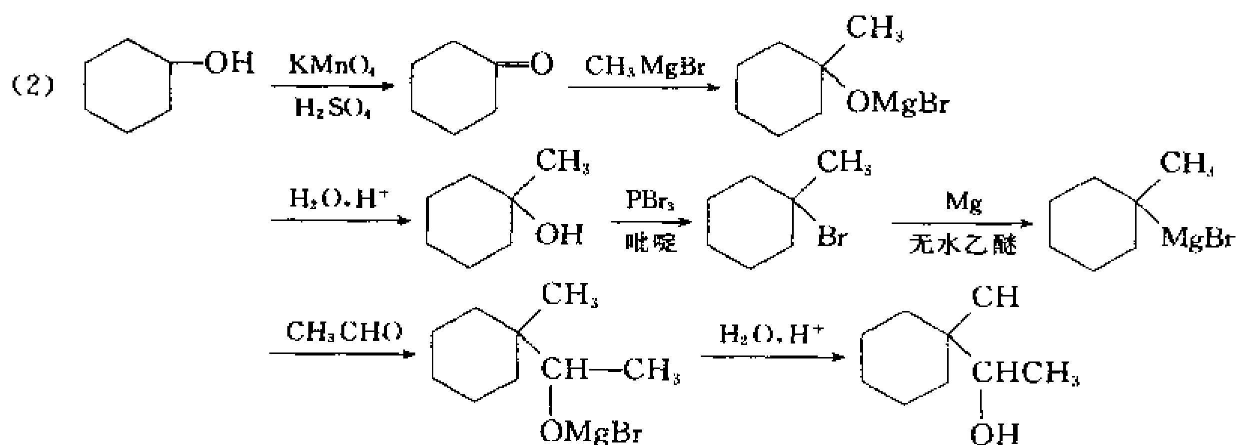


八、

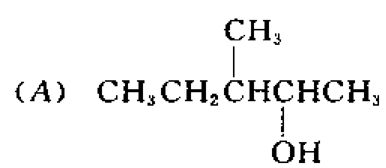
(1) $HC\equiv CCH_2CH_2Br \xrightarrow[HgSO_4,H^+]{H_2O} CH_3COCH_2CH_2Br \xrightarrow[\text{干燥 HCl}]{HOCH_2CH_2OH}$

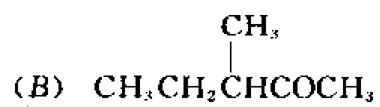
CH_3—C(—O—CH_2—CH_2—O—)—CH_2CH_2Br $\xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg}$ CH_3—C(—O—CH_2—CH_2—O—)—CH_2CH_2MgBr $\xrightarrow{CH_2—CH_2 \text{ (环氧乙烷)}}$

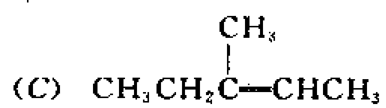
CH_3—C(—O—CH_2—CH_2—O—)—$CH_2CH_2CH_2CH_2OMgBr$ $\xrightarrow{H_2O,H^+}$ CH_3—C(=O)—$CH_2CH_2CH_2CH_2OH$

(2) 

九、

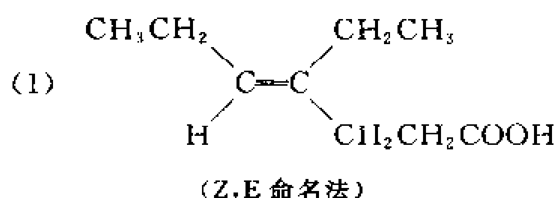


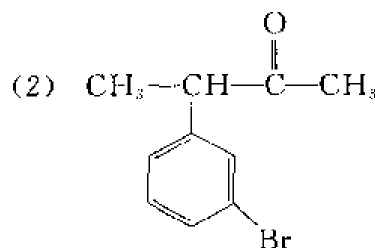


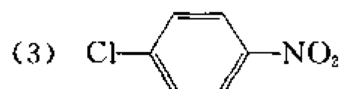


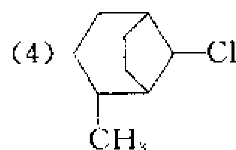
【试题 5】

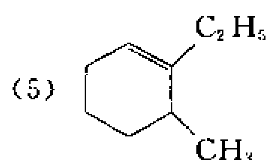
一、命名或写出下列化合物的构造式，原名若有错误请更正。

(1) 

(2) 

(3) 

(4) 

(5) 

(6) 对羟基硝基苯

(7) 2-甲基-4-乙基-5-庚醇

(8) 间硝基苯甲酸苄酯

(9) α-D-(+)葡萄糖(哈沃斯式)

(10) 谷氨酸

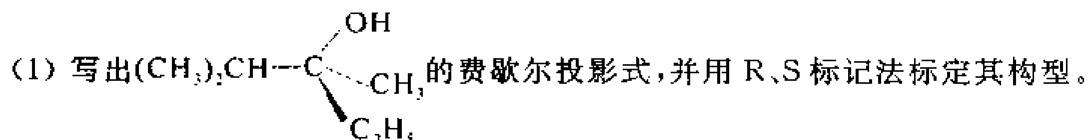
二、解答下列问题：

(1) 在乙醇与金属钠的反应混合物中加入 2-甲基-2-氯丙烷便有无色气体冒出，留下的混合物中只有乙醇一种有机物。为什么？写出相关的反应式。

(2) 什么叫葡萄糖的变旋光现象？试解释之。

(3) 在蒸馏贮藏过久的乙醚前如何检验是否含有过氧化物？提出除去过氧化物的方法。

三、按要求回答下列各题：



(2) 酰胺与胺比较哪个碱性强？说明原因。

四、写出下列反应式：

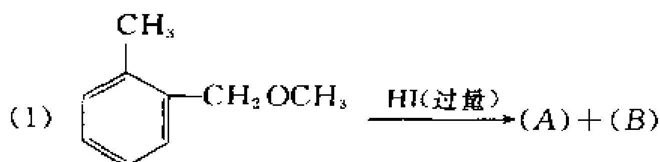
(1) 丁酮+$(CH_3)_2CHMgBr$，然后 H_3^+O 水解；

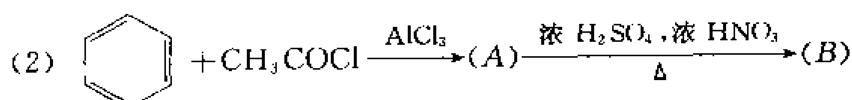
(2) 对硝基苯甲酸+碱石灰、加热；

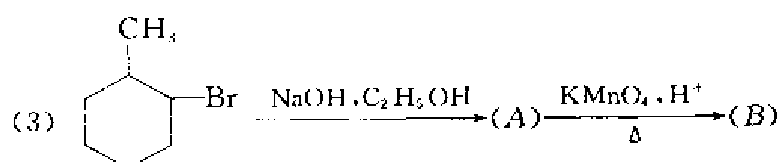
(3) 三乙胺+正溴丁烷；

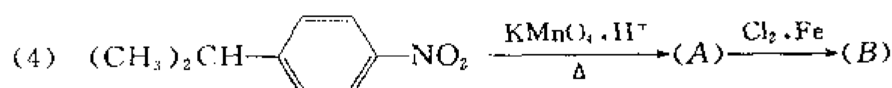
(4) 环己酮+乙二醇，干燥 HCl。

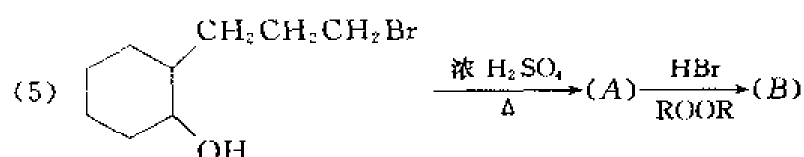
五、写出下列各反应的主要产物：

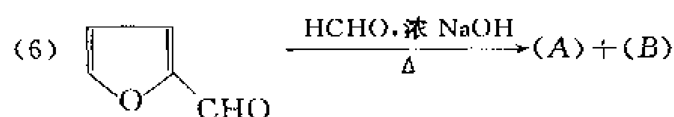
(1) 

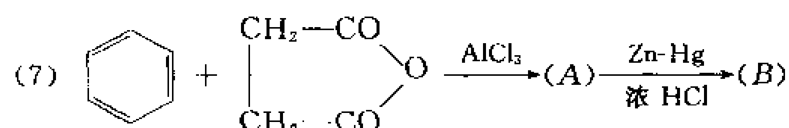
(2) 

(3) 

(4) 

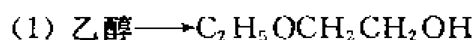
(5) 

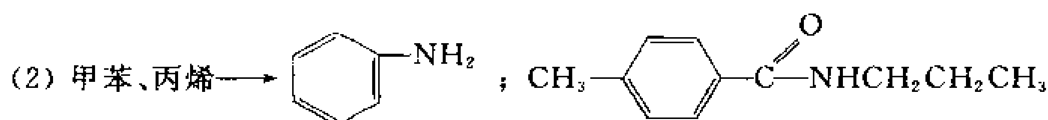
(6) 

(7) 

六、用化学方法把1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-戊酮和3-戊酮区分开来。

七、用指定原料合成下列化合物(无机试剂任选):

(1) 

(2) 

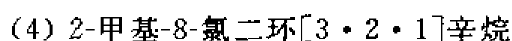
八、化合物 C_5H_9Cl (*A*)能使溴水褪色,当(*A*)与氢氧化钠水溶液作用便得到化合物 $C_5H_{10}O$(*B*),(*B*)与酸性高锰酸钾溶液一起加热便生成化合物 $C_4H_6O_4$(*C*),将(*C*)加热便放出气体,同时得到丙酸。据此,推出化合物(*A*)、(*B*)、(*C*)的构造式。

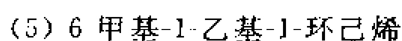
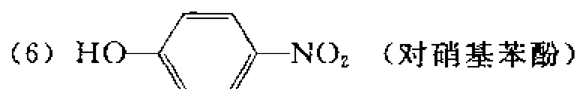
【参考答案】

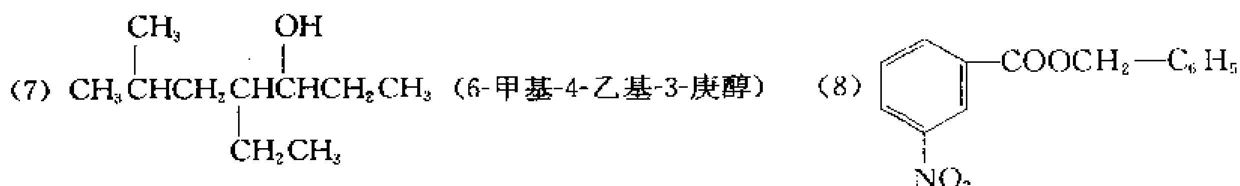
一、

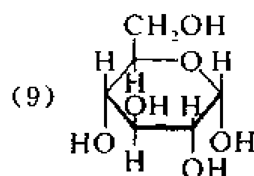


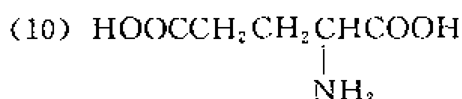




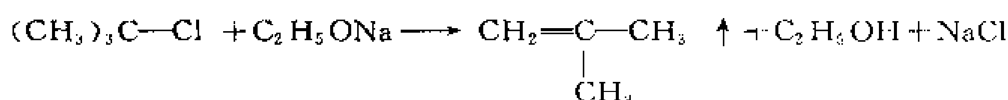






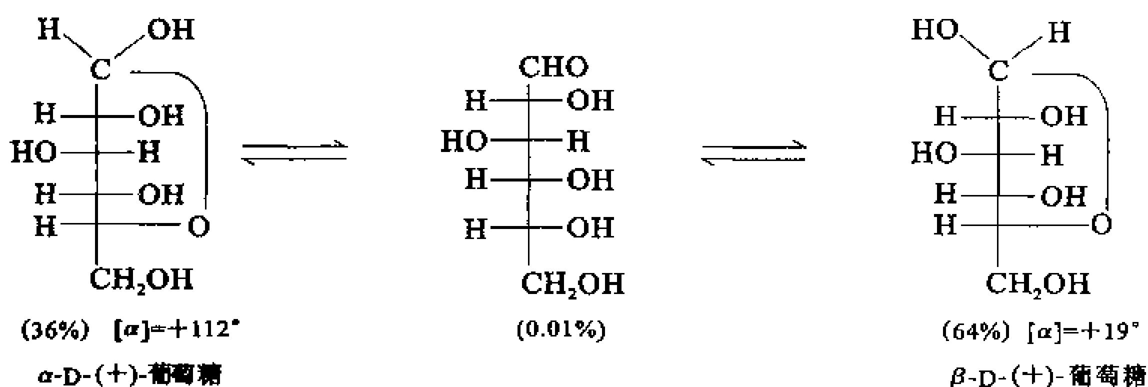
二、

(1) 2-甲基-2-氯丙烷在强碱(C_2H_5ONa)的作用下失去氯化氢生成异丁烯呈气体放出，而氯化氢与乙醇钠作用生成乙醇。



(2) 葡萄糖新配制的溶液随时间的变化，其比旋光度逐渐增加或减小，最后达恒定的现象。

葡萄糖有开链式和氧环式两种结构，后者又分为 α-和 β-两种异构体，α-异构体[α]=+112°，β-异构体[α]=+19°，在水溶液中两种异构体通过开链式而达到动态平衡，此时，[α]=+52.5°恒定不变。



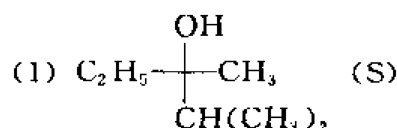
(3)检验过氧化物的方法，可选用下述其中一种。

①在乙醚中加入 $FeSO_4$ 和 KCNS，若显血红色说明有过氧化物存在。

②用 KI 淀粉试纸试验，若显蓝色，也说明含有过氧化物。

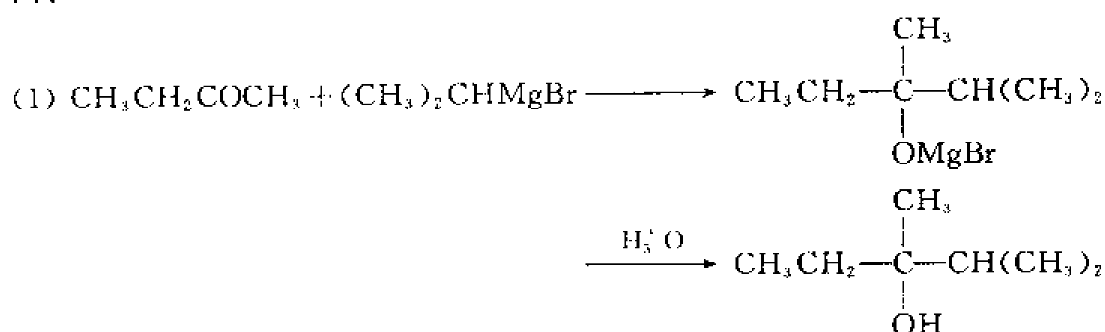
乙醚中的过氧化物可用 $FeSO_4$ 或 Na_2SO_3 等还原剂除去。

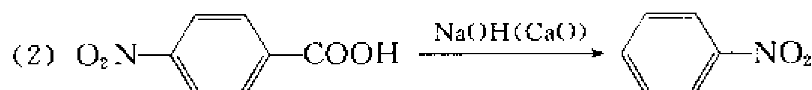
三、

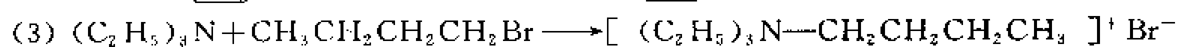


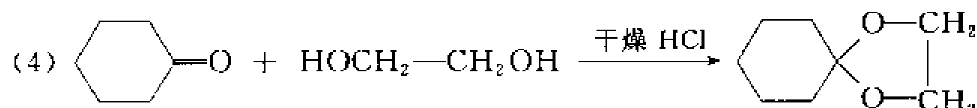
(2) 胺的碱性比酰胺强。因为酰胺分子中氮原子的未共用电子对所处的 p 轨道与羰基的 π 轨道形成 p,π 共轭，氮上未共用电子对离域，使氮上的电子云密度降低，碱性随之减弱。

四、

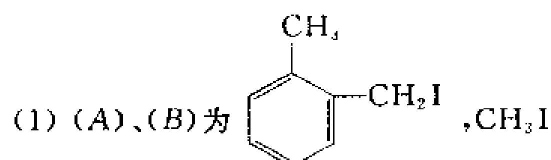


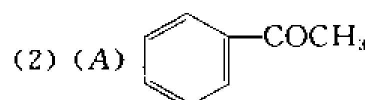


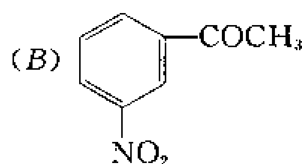


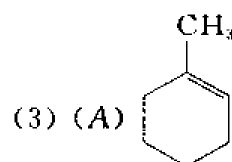


五、

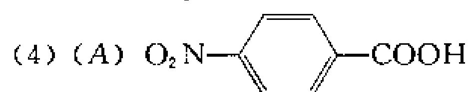


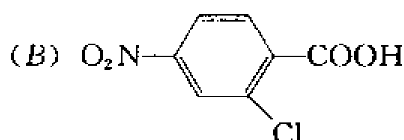


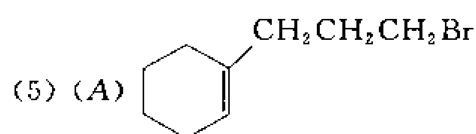


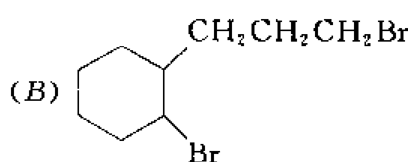


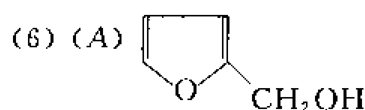




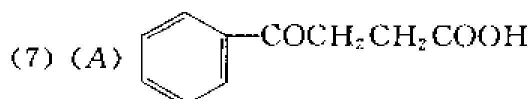


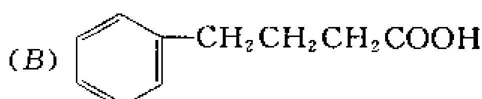




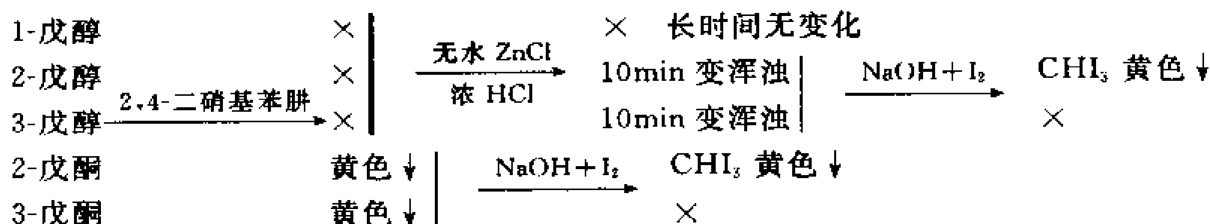




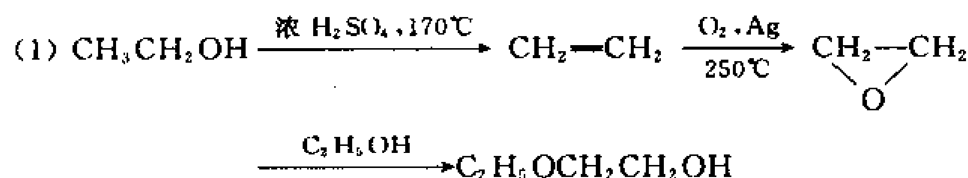


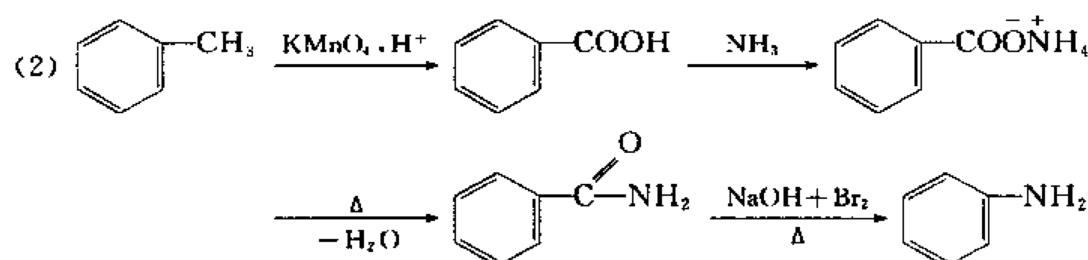


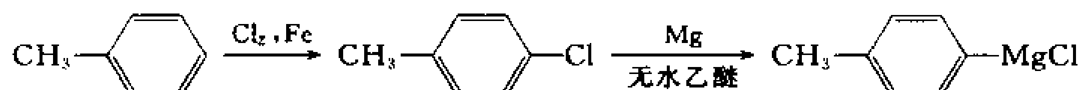
六、

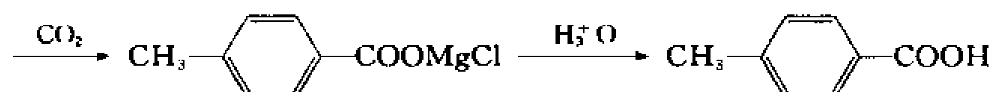

1-戊醇
2-戊醇
3-戊醇
2,4-二硝基苯肼
×
×
×
无水 ZnCl
浓 HCl
× 长时间无变化
10min 变浑浊
10min 变浑浊
NaOH+I₂
CHI₃ 黄色↓
×
2-戊酮
3-戊酮
黄色↓
黄色↓
NaOH+I₂
CHI₃ 黄色↓
×

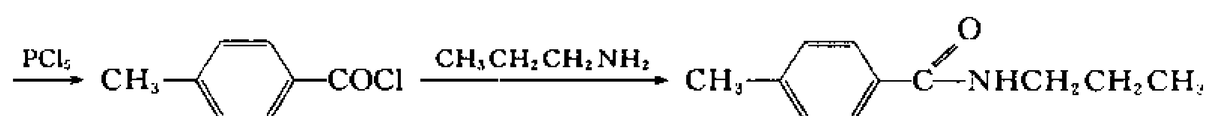
七、

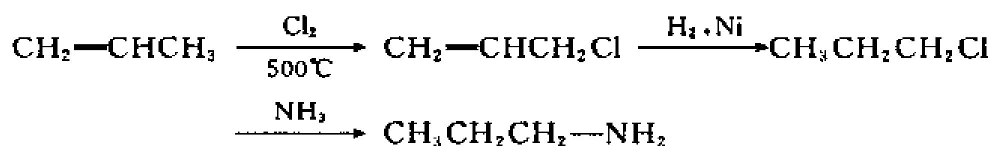

(1) CH₃CH₂OH
浓 H₂SO₄,170℃
CH₂═CH₂
O₂,Ag
250℃
CH₂—CH₂
O
C₂H₅OH
C₂H₅OCH₂CH₂OH


(2)
CH₃
KMnO₄,H⁺
COOH
NH₃
COONH₄
Δ
−H₂O
O
C—NH₂
NaOH+Br₂
Δ
NH₂

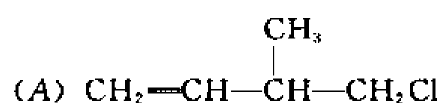

CH₃
Cl₂,Fe
CH₃
Cl
Mg
无水乙醚
CH₃
MgCl

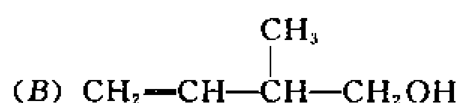

CO₂
CH₃
COOMgCl
H₃⁺O
CH₃
COOH

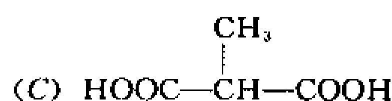

PCl₅
CH₃
COCl
CH₃CH₂CH₂NH₂
CH₃
O
C—NHCH₂CH₂CH₃


CH₂═CHCH₃
Cl₂
500℃
CH₂═CHCH₂Cl
H₂,Ni
CH₃CH₂CH₂Cl
NH₃
CH₃CH₂CH₂—NH₂

八、


CH₃
(A) CH₂═CH—CH—CH₂Cl


CH₃
(B) CH₂═CH—CH—CH₂OH


CH₃
(C) HOOC—CH—COOH

参考文献

1 徐寿昌.有机化学(第二版).北京:高等教育出版社,1995
2 恽魁宏.有机化学(第二版).北京:高等教育出版社,1994
3 任贵忠.有机化学学习指南.天津:天津大学出版社,1993
4 有机化学课程教学指导小组.有机化学解题指导.北京:高等教育出版社,1995
5 袁履冰.有机化学试题精选.北京:高等教育出版社,1994
6 姜文凤,陈宏博.有机化学学习指导.北京:北京化学工业出版社,1999
7 刘宗明,郭黎晓,任友达.如何学习有机化学.大连:大连理工大学出版社,1991
8 强生亮,许越.工科化学类试题精选与答题技巧.哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2001
9 张生勇.有机化学.北京:科学出版社,2001